

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2885336号

(45) 発行日 平成11年(1999) 4月19日

(24) 登録日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
G 0 1 N 27/416		G 0 1 N 27/46	3 3 1
27/41			3 2 5 N
27/419			3 2 7 E
			3 2 7 H
			3 2 7 N
			請求項の数40(全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平7-48551	(73) 特許権者	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号
(22) 出願日	平成7年(1995) 3月8日	(72) 発明者	加藤 伸秀 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(65) 公開番号	特開平8-271476	(72) 発明者	中垣 邦彦 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(43) 公開日	平成8年(1996)10月18日	(74) 代理人	弁理士 中島 三千雄 (外2名)
審査請求日	平成10年(1998) 7月22日	審査官	黒田 浩一
(31) 優先権主張番号	特願平6-83069	(56) 参考文献	特開 昭63-38154 (J P, A) 特開 平4-359144 (J P, A) 特開 平8-29387 (J P, A)
(32) 優先日	平6(1994) 4月21日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平7-14598		
(32) 優先日	平7(1995) 1月31日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法及び測定装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所内において、かかる被測定ガス中の酸素量を制御せしめて、該被測定ガスを、NO<sub>x</sub>量の測定に実質的に影響のない所定の酸素分圧下の雰囲気と為す一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気を、前記第一の内部空所より第二の拡散抵抗の下に第二の内部空所に導き、該第二の内部空所において、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することによって、被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を測定することを特徴とする被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項2】 前記第一内部空所に導かれる被測定ガス

中の酸素量が制御せしめられて、該第一の内部空所内において、実質的に無視し得る酸素濃度の雰囲気とされる請求項1に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項3】 前記第一の内部空所における被測定ガス中の酸素量の制御が、電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって実現される請求項1又は請求項2に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項4】 外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所内において、かかる被測定ガス中の酸素量を制御せしめ、該被測定ガスを、NO<sub>x</sub>量の測定に実質的に影響のない所定の酸素分圧下の雰囲気に制御する一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気を、前記第一の内部空所より第二の拡散抵抗の下に第二の内部空所に導き、該第二の内部空所内の

NO<sub>x</sub>分解触媒に接触させて、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素を電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて汲み出すことにより、該電気化学的ポンプセルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めることを特徴とする被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項5】 前記第一の内部空所に導かれる被測定ガス中の酸素量が制御せしめられて、該第一の内部空所内において、実質的に無視し得る酸素濃度の雰囲気とされる請求項4に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項6】 前記第一の内部空所における被測定ガス中の酸素量の制御が、前記電気化学的ポンプセルとは異なる別の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって実現される請求項4又は請求項5に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項7】 外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所に対する第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用により、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下においてNO<sub>x</sub>の測定に実質的に影響を与えない所定の低い値に制御する一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気を、第二の内部空所に第二の拡散抵抗の下に導き、更に該第二の内部空所に対する第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって酸素を汲み出し、該第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下においてNO<sub>x</sub>が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにすることにより、該第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピングにて流れるポンプ電流を検出し、その検出値より被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めることを特徴とする被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項8】 外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所に対する第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用により、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下においてNO<sub>x</sub>の測定に実質的に影響を与えない所定の低い値に制御する一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気を、該第一の内部空所に連通して設けられ、第二の拡散抵抗を有する多孔質体が充填されてなる第二の内部空所に導き、更に該第二の内部空所に対する第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって酸素を汲み出し、該第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下においてNO<sub>x</sub>が還元乃至は分解され得る

所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにすることにより、該第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピングにて流れるポンプ電流を検出し、その検出値より被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めることを特徴とする被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項9】 前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を検出し、その検出値に基づいて電源電圧を変化せしめて、前記第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用を制御することにより、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧が一定値に制御される請求項7又は請求項8に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項10】 前記第二の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピングが、NO<sub>x</sub>の拡散限界電流を与える大きさの電圧を印加せしめ得る定電圧電源からの給電によって行なわれ、かかる限界電流値において、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧が制御されている請求項7乃至請求項9の何れかに記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項11】 前記第二の内部空所の加熱温度が、前記第一の内部空所の加熱温度と同等若しくはそれ以上である請求項7乃至請求項10の何れかに記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項12】 前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧が、前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧と同等若しくはそれ以下である請求項1乃至請求項11の何れかに記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項13】 前記第一の電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用にて、前記第一の内部空所内の雰囲気中より酸素が汲み出され、該雰囲気中の酸素分圧が被測定ガス中の酸素分圧よりも低くされる請求項7乃至請求項12の何れかに記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項14】 外部の被測定ガス存在空間から、第一の内部空所に、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所内において、かかる被測定ガス中の酸素量を制御せしめ、該被測定ガスを、NO<sub>x</sub>量の測定に実質的に影響のない所定の雰囲気に制御する一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気を、前記第一の内部空所より第二の拡散抵抗の下に第二の内部空所に導き、更に該第二の内部空所内においてNO<sub>x</sub>分解触媒に接触させて、該第二の内部空所内の雰囲気中のNO<sub>x</sub>から酸素を分離せしめ、そして該第二の内部空所内の酸素濃度を測定することによって、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>濃度を検出することを特徴とする被測定ガス中のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項15】 前記第一内部空所に導かれる被測定ガス中の酸素量が制御せしめられて、該第一の内部空所内において、実質的に無視し得る酸素濃度の雰囲気とされ

る請求項14に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項16】 前記第一の内部空所における被測定ガス中の酸素量の制御が、電気化学的ポンプセルによる酸素のポンピング作用によって実現される請求項14又は請求項15に記載のNO<sub>x</sub>濃度の測定方法。

【請求項17】 NO<sub>x</sub>還元触媒にて被測定ガス中のNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めるようにしたNO<sub>x</sub>測定装置にして、

外部の被測定ガス存在空間に連通された第一の内部空所と、

該被測定ガス存在空間より、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と、

第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対する酸素のポンピングを行ない、該第一の内部空所の雰囲気中の酸素分圧を、NO<sub>x</sub>の測定に実質的に影響を与え得ない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と、

前記第一の内部空所に連通され、内部に前記NO<sub>x</sub>還元触媒が配されてなる第二の内部空所と、

前記第一の内部空所内の制御された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に、該第二の内部空所に導く第二の拡散律速手段と、

第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素を汲み出し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、前記NO<sub>x</sub>還元触媒にてNO<sub>x</sub>が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにした第二の酸素ポンプ手段と、

該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする被測定ガス中のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項18】 前記NO<sub>x</sub>還元触媒が、前記第二の酸素ポンプ手段における電気化学的セルを構成する一対の電極のうち、前記第二の内部空所内に配される電極を兼ねている請求項17に記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項19】 前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を有し、該センサ素子に、前記第一及び第二の内部空所と、前記第一及び第二の拡散律速手段と、前記第一及び第二の酸素ポンプ手段とが、一体的に設けられている請求項17又は請求項18に記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項20】 前記センサ素子が、外部の被測定ガス

存在空間に開口する、予め定められた拡散抵抗を有する細線な平坦空間を有し、該平坦空間にて、前記第一及び第二の拡散律速手段が構成されていると共に、該平坦空間の前記被測定ガス存在空間開口側部位が前記第一の内部空所とされて、そこに前記第一の酸素ポンプ手段が設けられ、更に該平坦空間の該第一の内部空所よりも奥側の部位が前記第二の内部空所とされて、そこに前記第二の酸素ポンプ手段が設けられている請求項19に記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項21】 前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質が、同一の酸素イオン伝導性固体電解質層にて構成されている請求項19又は請求項20に記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項22】 前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質が、異なる酸素イオン伝導性固体電解質層にて構成されている請求項19又は請求項20に記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項23】 前記センサ素子における平坦空間の開口部内に、所定の拡散抵抗を有する多孔質体が充填されている請求項20乃至請求項22の何れかに記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項24】 前記第一の内部空所内に、所定の拡散抵抗を有する多孔質体が充填されている請求項17乃至請求項23の何れかに記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項25】 前記第二の内部空所内に、所定の拡散抵抗を有する多孔質体が充填されている請求項17乃至請求項24の何れかに記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項26】 前記第一の内部空所及び前記第二の内部空所をそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段を、更に設けてなる請求項17乃至請求項23の何れかに記載のNO<sub>x</sub>測定装置。

【請求項27】 酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を用い、該センサ素子に設けたNO<sub>x</sub>還元触媒にて被測定ガス中のNO<sub>x</sub>を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めるようにしたNO<sub>x</sub>測定装置にして、

該センサ素子の一体構造内に設けられた、外部の被測定ガス存在空間に連通する第一の内部空所と、

該被測定ガス存在空間より、所定の拡散抵抗の下に、NO<sub>x</sub>を含んだ被測定ガスを該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と、

前記センサ素子の一体構造内に、前記第一の内部空所に連通し且つ該第一の内部空所とは別個に設けられ、内部に前記NO<sub>x</sub>還元触媒が配されてなる第二の内部空所と、

前記第一の内部空所内の雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に、該第二の内部空所に導く第二の拡散律速手段と、前記第一の内部空所及び前記第二の内部空所をそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段と、

前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対して酸素の汲み出し或いは汲み入れを行ない、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下において、 $\text{NO}_x$ の測定に実質的に影響を与えない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と、

前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素を汲み出し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下において、前記 $\text{NO}_x$ 還元触媒にて $\text{NO}_x$ が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する $\text{NO}_x$ を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにした第二の酸素ポンプ手段と、

該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項28】 酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を用い、該センサ素子に設けた $\text{NO}_x$ 還元触媒にて被測定ガス中の $\text{NO}_x$ を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の $\text{NO}_x$ 量を求めるようにした $\text{NO}_x$ 測定装置にして、

該センサ素子の一体構造内に設けられた、外部の被測定ガス存在空間に連通する第一の内部空所と、該被測定ガス存在空間より、所定の拡散抵抗の下に、 $\text{NO}_x$ を含んだ被測定ガスを該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と、

前記センサ素子の一体構造内に、前記第一の内部空所に連通され、内部に前記 $\text{NO}_x$ 還元触媒が配されてなる第二の内部空所と、

該第二の内部空所内に充填された、所定の拡散抵抗を有する多孔質体から構成される第二の拡散律速手段と、前記第一の内部空所及び前記第二の内部空所をそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段と、

前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対して酸素の汲み出し或いは汲み入れを行ない、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下において、 $\text{NO}_x$ の測定に実質的に影響を与えない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と、

前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第二

の内部空所内の雰囲気中の酸素を汲み出し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下において、前記 $\text{NO}_x$ 還元触媒にて $\text{NO}_x$ が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する $\text{NO}_x$ を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにした第二の酸素ポンプ手段と、

該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項29】 前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を検出する酸素分圧検出手段を更に有し、該酸素分圧検出手段にて検出された酸素分圧値に基づいて、前記第一の酸素ポンプ手段における電気化学的セルの一対の電極間への通電量を制御することにより、前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を制御するようにした請求項27又は請求項28に記載の $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項30】 前記センサ素子の一体構造内に、前記第一及び第二の内部空所とは独立して、基準ガス存在空所を設けると共に、該基準ガス存在空所と前記第一の内部空所との間に延在する酸素イオン伝導性固体電解質と、該基準ガス存在空所に位置する該固体電解質に接して設けられた基準電極と、該第一の内部空所に位置する該固体電解質に接して設けられた測定電極とからなる電気化学的セルにて、前記酸素分圧検出手段を構成したことを特徴とする請求項29に記載の $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項31】 前記基準ガス存在空所が、前記センサ素子の大気露呈部位において開口せしめられ、その開口部を通じて、大気が基準ガスとして該基準ガス存在空所内に導き入れられるように構成されている請求項30に記載の $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項32】 前記第二の酸素ポンプ手段における電気化学的セルが、前記第二の内部空所と前記基準ガス存在空所との間に延在する酸素イオン伝導性固体電解質と、該第二の内部空所に位置する該固体電解質に接して設けられた第一のポンプ電極と、該基準ガス存在空所に位置する該固体電解質に接して設けられた第二のポンプ電極とから構成されている請求項30又は請求項31に記載の $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項33】 前記第二の酸素ポンプ手段の電気化学的セルにおける酸素イオン伝導性固体電解質と前記酸素分圧検出手段の電気化学的セルにおける酸素イオン伝導性固体電解質とが一体の酸素イオン伝導性固体電解質から構成されており、且つ該固体電解質上に設けられる前記第二のポンプ電極と前記基準電極とが共通極とされている請求項32に記載の $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項34】 前記第二の酸素ポンプ手段を構成する電気化学的セルの、前記第二の内部空所に配設される前記第一のポンプ電極が、前記 $\text{NO}_x$ 還元触媒と同一である請求項32又は請求項33に記載の $\text{NO}_x$ 測定装置。

【請求項 3 5】 前記第一のポンプ電極が、 $\text{NO}_x$ を還元乃至は分解し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サームットにて構成されている請求項 3 2 乃至請求項 3 4 の何れかに記載の  $\text{NO}_x$  測定装置。

【請求項 3 6】 前記  $\text{NO}_x$  還元触媒が、前記第二の酸素ポンプ手段を構成する電気化学的セルの第一のポンプ電極に近接して、前記第二の内部空所内に配置されている請求項 3 2 又は請求項 3 3 に記載の  $\text{NO}_x$  測定装置。

【請求項 3 7】 前記  $\text{NO}_x$  還元触媒が、前記第二の酸素ポンプ手段を構成する電気化学的セルの第一のポンプ電極上に積層して、設けられている請求項 3 2 又は請求項 3 3 に記載の  $\text{NO}_x$  測定装置。

【請求項 3 8】 前記加熱手段が、前記センサ素子内において前記第二の内部空所側に偏倚して配設されており、前記第一の内部空所よりも該第二の内部空所がより高温に加熱せしめられるようになっている請求項 2 7 乃至請求項 3 7 の何れかに記載の  $\text{NO}_x$  測定装置。

【請求項 3 9】 前記第二の拡散律速手段における拡散抵抗が、前記第一の拡散律速手段における拡散抵抗よりも大きくされている請求項 2 7 乃至請求項 3 8 の何れかに記載の  $\text{NO}_x$  測定装置。

【請求項 4 0】  $\text{NO}_x$  還元触媒にて被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  量を求めるようにした  $\text{NO}_x$  測定装置にして、

外部の被測定ガス存在空間に連通された第一の内部空所と、

該被測定ガス存在空間より、 $\text{NO}_x$  を含んだ被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と、

第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一对の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一对の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対する酸素のポンピングを行ない、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、 $\text{NO}_x$  の測定に影響を与えない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と、

前記第一の内部空所に連通され、内部に前記  $\text{NO}_x$  還元触媒が配されてなる第二の内部空所と、

前記第一の内部空所内の制御された雰囲気、所定の拡散抵抗の下に、該第二の内部空所に導く第二の拡散律速手段と、

第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一对の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一对の電極間への通電により、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素を吸み出し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、前記  $\text{NO}_x$  還元触媒にて  $\text{NO}_x$  が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する  $\text{NO}_x$  を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に吸み出すようにした第二

の酸素ポンプ手段と、

該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作用によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段と、を含む  $\text{NO}_x$  測定装置において、

前記第一の内部空所内に配設される電極が、 $\text{Au}$  又は  $\text{Au}$  と  $\text{Pt}$  の合金のサームット電極であることを特徴とする  $\text{NO}_x$  測定装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、被測定ガス成分中の所定ガス成分の測定方法及び測定装置に係り、特に測定すべきガス成分が結合酸素を有するものの測定方法並びに各種ガスセンサに係り、中でも、被測定ガスを燃焼ガスとし、かかるガス中の  $\text{NO}_x$  を被測定ガス成分として測定するセンサと、そのような  $\text{NO}_x$  を有利に測定し得る方法に関するものである。

【0002】

【背景技術】従来より、被測定ガス中の所望のガス成分の濃度を知るために、各種の測定方法・装置が提案されてきており、例えば、燃焼ガス等の被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  を測定する方法としては、 $\text{Rh}$  の  $\text{NO}_x$  還元性を利用し、ジルコニア等の酸素イオン伝導性の固体電解質上に  $\text{Pt}$  電極及び  $\text{Rh}$  電極を付与せしめてなるセンサを用いて、それら両電極間の起電力を測定するようにした手法が、知られている。しかしながら、そのようなセンサは、被測定ガスたる燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって、起電力が大きく変化するばかりでなく、 $\text{NO}_x$  の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすい問題があり、また  $\text{NO}_x$  の還元性を引き出すためには、 $\text{CO}$  等の還元ガスが必須となるところから、一般に大量の  $\text{NO}_x$  が発生する燃料過少の燃焼条件下では、 $\text{CO}$  の発生量が  $\text{NO}_x$  の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、測定が出来ないという欠点があった。

【0003】また、 $\text{Pt}$  電極と酸素イオン伝導性の固体電解質より成る一組の電気化学的ポンプセルとセンサセル、及び  $\text{Rh}$  電極と酸素イオン伝導性の固体電解質より成るもう一組の電気化学的ポンプセルとセンサセルを組み合わせ、それぞれのポンプ電流値の差により  $\text{NO}_x$  を測定する方式が、特開昭 63-38154 号公報や特開昭 64-39545 号公報等に明らかにされている。更に、特開平 1-277751 号公報や特開平 2-1543 号公報等には、一对の電気化学的ポンプセルとセンサセルを二組用意し、一方の一組のポンプセルとセンサセルから成るセンサにて、 $\text{NO}_x$  が還元されない酸素分圧下で限界電流を測定すると共に、他方の一組のポンプセルとセンサセルから成るセンサにて、 $\text{NO}_x$  が還元される酸素分圧下でポンプ電流を測定し、それぞれの限界電流の差を測定したり、一組のポンプセルとセンサセルか

ら成るセンサを用い、被測定ガス中の酸素分圧を $\text{NO}_x$ が還元される酸素分圧と還元され得ない酸素分圧とに切り換えて、限界電流の差を測定したりする方法が提案されている。

【0004】図25は、これら従来方法の原理図であり、2個の独立した第一及び第二のセンサ素子61、62は、それぞれ拡散抵抗部63、64を介して外部の被測定ガス存在空間につながる内部空所65、66と、固体電解質を用いた電気化学的ポンプセル67、68より成っている。第一のセンサ素子61は、酸素のみを拡散律速条件下でポンピングし、その際のポンプ電流 $I_{p1}$ に感度係数 $K1$ を掛けて、酸素濃度が求められる。第二のセンサ素子62は、 $\text{NO}_x$ 還元能力のある電極又は触媒の存在下で酸素と $\text{NO}_x$ の両方を拡散律速条件下でポンピングし、その際のポンプ電流 $I_{p2}$ に感度係数 $K2$ を掛けて、酸素濃度と $\text{NO}_x$ との含量が求められる。従って、 $\text{NO}_x$ 濃度： $C_n$ は、次式により求められることとなる。

$$C_n = K2 \cdot I_{p2} - K1 \cdot I_{p1}$$

【0005】しかしながら、それら $\text{NO}_x$ 測定方式において、限界電流の値は大量に含まれる酸素による電流が大部分を占め、目的とする $\text{NO}_x$ に基づく電流は極めて小さいのが通常であるので、二つの大きな電流値の差により、 $\text{NO}_x$ に相当する小さな電流値を求めることになり、一組のセンサで切り換えて、測定するものにあっては、連続測定が出来なかったり、応答性が劣ったり、精度が劣る等という問題があり、また二組のセンサを用いる方式の場合にあっては、被測定ガス中の酸素濃度が大きく変化すると、測定値に誤差が生じ易く、自動車用等のように、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化する場合には、使用出来ないものであった。これは、一方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性とは他方のセンサのポンプ電流の酸素濃度依存性が、それぞれ異なることによるものである。例えば、自動車の場合、空燃比が20の運転条件下では、排気ガスの酸素濃度が数ppmであるのに対して、 $\text{NO}_x$ 濃度は数百ppmであり、 $\text{NO}_x$ は酸素に対して1/100程度の濃度となるために、酸素濃度に対するポンプ電流の依存性が僅かに異なるだけで、酸素濃度変化に対する限界電流値の差の方が、測定する $\text{NO}_x$ による限界電流変化より大きくなってしまいうからである。また、ポンプセルの拡散律速手段が、排気ガス中のオイル燃焼物により目詰まりを起こすと、ポンプ電流に変化が惹起されて精度が失われたり、排気ガス温度が大きく変化すると、測定値に異常が生じたりするものであった。更に、二組のセンサの特性の経時変化に差が生じると、それがそのまま誤差となり、長時間の使用に耐えない欠点もあった。

【0006】このように、被測定ガス中に存在する酸素は、 $\text{NO}_x$ の測定に際して各種の問題を惹起しているのであるが、また、かかる $\text{NO}_x$ 以外の他の被測定ガス成

分の測定に際しても、測定精度を低下せしめる等の同様な問題を惹起しており、その問題の解決が強く望まれているのである。

【0007】

【解決課題】ここにおいて、本発明は、かかる従来の $\text{NO}_x$ 等のガス成分の測定方式における欠点を悉く解消すべく為されたものであって、その解決すべき課題とするところは、被測定ガス中の目的とするガス成分濃度を、酸素濃度或いはその変化に影響を受けることなく、連続的に応答性良く、且つ長時間正確に測定可能とした、被測定ガス中の所望ガス成分、特に結合酸素含有ガス成分の測定方法並びに測定装置を提供することにある。また、本発明の更なる課題とするところは、被測定ガスとして、空燃比が燃料過多領域から空気過剰の領域までの燃焼ガスを対象とし得る、広い範囲で測定可能な $\text{NO}_x$ センサ、及びそのような測定領域の広い $\text{NO}_x$ 測定方法を提供することにある。

【0008】

【解決手段】そして、本発明にあっては、上述の如き課題を解決するために、外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、測定されるべき被測定ガス成分を含む被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所内において、かかる被測定ガス中の酸素量を制御せしめて、該被測定ガスを、目的とする被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がなく且つ該被測定ガス成分に変化を及ぼさない所定の雰囲気と為す一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気を、前記第一の内部空所より所定の拡散抵抗の下に第二の内部空所に導き、該第二の内部空所において、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する被測定ガス成分量を測定することの特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法を、その要旨とするものである。

【0009】なお、このような本発明に従う測定方法の好ましい態様によれば、前記第一内部空所に導かれる被測定ガス中の酸素量が制御せしめられて、該第一の内部空所内において、実質的に無視し得る酸素濃度の雰囲気とされる。

【0010】また、この本発明に従う測定方法の他の好ましい態様によれば、前記第一の内部空所における被測定ガス中の酸素量の制御が、電気化学的セルによる酸素のポンピング作用によって実現されることとなる。

【0011】そして、かかる本発明の測定方法の有利な態様の一つによれば、外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所内に測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所内において、かかる被測定ガス中の酸素量を制御せしめ、該被測定ガスを、結合酸素を有する被測定ガス成分量の測定に実質的に影響がなく且つ実質的に該被測定ガス成分が還元乃至は分解され得ない所定の雰囲気に制御する一方、かかる制御された第一

の内部空所内の雰囲気、前記第一の内部空所より所定の拡散抵抗の下に第二の内部空所内に導き、該第二の内部空所内において、該第二の内部空所の雰囲気中に存在する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素を電気化学的セルによる酸素のポンピング作用にて汲み出すことにより、該電気化学的セルに流れるポンプ電流を検出して、その検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とするものである。

【0012】なお、かくの如き本発明に従う測定方法における好ましい他の態様の一つによれば、前記第一の内部空所に導かれる被測定ガス中の酸素量が制御せしめられて、該第一の内部空所内において実質的に無視し得る酸素濃度の雰囲気とされることとなる。

【0013】また、そのような本発明に従う測定方法の他の好ましい態様の一つによれば、前記第一の内部空間における被測定ガス中の酸素量の制御が、前記電気化学的セルとは異なる別の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用によって実現されることとなる。

【0014】ところで、かかる本発明に従う測定方法においては、外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所に対する第一の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用により、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下において該被測定ガス成分が実質的に還元乃至は分解され得ない所定の低い値に制御する一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気、第二の内部空所に所定の拡散抵抗の下に導き、更に該第二の内部空所に対する第二の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用によって酸素を汲み出し、該第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下において被測定ガス成分が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにすることにより、該第二の電気化学的セルによる酸素のポンピングにて流れるポンプ電流を検出し、その検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とする測定方法をも、その要旨とするものである。

【0015】さらに、本発明に従う測定方法は、外部の被測定ガス存在空間より、第一の内部空所に、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを所定の拡散抵抗の下に導き、該第一の内部空所に対する第一の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用により、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下において被測定ガス成分が実質的に還元乃至は分解され得ない所定の低い値に制御する一方、かかる制御された第一の内部空所内の雰囲気

を、該第一の内部空所に連通して設けられ、所定の拡散抵抗を有する多孔質体が充填されてなる第二の内部空所に導き、更に該第二の内部空所に対する第二の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用によって酸素を汲み出し、該第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下において被測定ガス成分が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する被測定ガス成分を還元せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにすることにより、該第二の電気化学的セルによる酸素のポンピングにて流れるポンプ電流を検出し、その検出値より被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めることを特徴とする測定方法をも、その要旨とするものである。

【0016】なお、かかる本発明に従う測定方法における好ましい態様によれば、前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を検出し、その検出値に基づいて電源電圧を変化せしめて、前記第一の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用を制御することにより、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧が所定の一定値に制御せしめられることとなる。

【0017】また、本発明に従う測定方法の好ましい態様の他の一つによれば、前記第二の電気化学的セルによる酸素のポンピングが、被測定ガス成分の拡散限界電流を与える大きさの電圧を印加せしめ得る定電圧電源からの給電によって行なわれ、かかる限界電流値において、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧が制御される。

【0018】さらに、本発明に従う有利な態様の一つによれば、前記第二の内部空所の加熱温度は、前記第一の内部空所の加熱温度と同等若しくはそれ以上とされることとなる。

【0019】更にまた、本発明に従う有利な態様の他の一つによれば、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧は、前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧と同等若しくはそれ以下とされることとなる。

【0020】そして、このような本発明に従う測定方法において、測定対象たる、結合酸素を有する被測定ガス成分は、有利には、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のうちの何れかとされる。

【0021】本発明は、また、次のような被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置をも、その要旨とするものであって、上述の測定方法は、そのような測定装置において有利に実施され得るものである。

【0022】すなわち、そのような本発明に従うところの被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置は、被測定ガス中の結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の該被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置にして、外部の被測定ガス存在空間に連通



された第一の内部空所と；該被測定ガス存在空間より、前記被測定ガス成分を含む被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と；第一の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一对の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一对の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対する酸素のポンピングを行ない、該第一の内部空所の雰囲気中の酸素分圧を、前記被測定ガス成分が実質的に還元乃至は分解され得ない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と；前記第一の内部空所に連通されてなる第二の内部空所と；前記第一の内部空所内の制御された雰囲気を、所定の拡散抵抗の下に、該第二の内部空所内に導く第二の拡散律速手段と；第二の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一对の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一对の電極間への通電により、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素を汲み出し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、前記被測定ガス成分が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにした第二の酸素ポンプ手段と；該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする被測定ガス中の所定ガス成分の測定装置を、その要旨とするものである。

【0023】なお、このような本発明に従う測定装置の好ましい態様によれば、前記第二の内部空所内には、前記被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめて、酸素を発生させる触媒が配置される。

【0024】また、この本発明に従う測定装置の他の好ましい態様によれば、前記触媒は、前記第二の酸素ポンプ手段における電気化学的セルを構成する一对の電極のうち、前記第二の内部空所内に配される電極を兼ねている。

【0025】更にまた、本発明に従う測定装置の好ましい他の態様の一つによれば、前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を有し、該センサ素子に、前記第一及び第二の内部空所と、前記第一及び第二の拡散律速手段と、前記第一及び前記第二の酸素ポンプ手段とが一体的に設けられている構造が、採用されることとなる。

【0026】そして、かかる本発明の測定装置の有利な態様の一つによれば、前記センサ素子は、外部の被測定ガス存在空間に開口する、予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間を有し、該平坦空間にて、前記第一及び第二の拡散律速手段が構成されていると共に、該平坦空間の前記被測定ガス存在空間開口側部位が前記第一の内部空所とされて、そこに前記第一の酸素ポンプ手段が設けられ、更に該平坦空間の該第一の内部空所よりも奥側の部位が、前記第二の内部空所とされて、そこに前

記第二の酸素ポンプ手段が設けられるように構成される。

【0027】そしてまた、本発明に従う測定装置の他の一つの態様によれば、前記第一及び第二の酸素イオン伝導性固体電解質は、同一の酸素イオン伝導性固体電解質層にて構成されたり、或いは異なる酸素イオン伝導性固体電解質層にて、それぞれ、構成されることとなる。

【0028】さらに、本発明に従う測定装置にあつては、前記センサ素子における平坦空間の開口部内に、所定の拡散抵抗を有する多孔質体が充填されたり、或いは、前記第一の内部空所内及び／又は前記第二の内部空所内に、所定の拡散抵抗を有する多孔質体が充填される構成が、適宜に採用されることとなる。

【0029】加えて、本発明の上記した測定装置の好ましい態様によれば、前記第一の内部空所及び前記第二の内部空所をそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段を、更に設けてなる構成が、有利に採用され、これによって、被測定ガスの温度が低い場合においても、測定装置を効果的に作動せしめ得、また被測定ガス中における所定ガス成分の分解も有利に行ない得るのである。

【0030】また、本発明にあつては、前記した課題解決のために、酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を用い、該センサ素子に設けた触媒にて被測定ガス中の結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置であつて、(a) 該センサ素子の一体構造内に設けられた、外部の被測定ガス存在空間に連通する第一の内部空所と、(b) 該被測定ガス存在空間より、所定の拡散抵抗の下に、前記被測定ガス成分を含む被測定ガスを該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と、(c) 前記センサ素子の一体構造内に、前記第一の内部空所に連通し且つ該第一の内部空所とは別個に設けられ、内部に前記触媒が配されてなる第二の内部空所と、(d) 前記第一の内部空所内の雰囲気所定の拡散抵抗の下に該第二の内部空所に導く第二の拡散律速手段と、(e) 前記第一の内部空所及び前記第二の内部空所をそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段と、(f) 前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一对の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一对の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対して酸素の汲み出し或いは汲み入れを行ない、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下において、前記被測定ガスが実質的に還元乃至は分解され得ない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と、(g) 前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一对の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一对の電極間への通電により、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素を汲み出



し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下において、前記触媒にて前記被測定ガス成分が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにした第二の酸素ポンプ手段と、(h) 該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする測定装置をも、その要旨とするものである。

【0031】同様に、本発明では、酸素イオン伝導性固体電解質を含んで一体構造とされたセンサ素子を用い、該センサ素子に設けた触媒にて被測定ガス中の被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の被測定ガス成分量を求めるようにした測定装置であって、(a) 該センサ素子の一体構造内に設けられた、外部の被測定ガス存在空間に連通する第一の内部空所と、(b) 該被測定ガス存在空間より、所定の拡散抵抗の下に、測定されるべき結合酸素を有する被測定ガス成分を含む被測定ガスを該第一の内部空所に導く第一の拡散律速手段と、

(c') 前記センサ素子の一体構造内に、前記第一の内部空所に連通され、内部に前記触媒が配されてなる第二の内部空所と、(d') 該第二の内部空所内に充填された、所定の拡散抵抗を有する多孔質体から構成される第二の拡散律速手段と、(e) 前記第一の内部空所及び前記第二の内部空所をそれぞれ所定の温度に加熱せしめ得る加熱手段と、(f) 前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第一の内部空所に対して酸素の汲み出し或いは汲み入れを行ない、該第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を、該第一の内部空所の加熱環境下において、被測定ガス成分が実質的に還元乃至は分解されない所定の低い値に制御せしめる第一の酸素ポンプ手段と、(g) 前記センサ素子の酸素イオン伝導性固体電解質とこれに接して設けられた一対の電極からなる電気化学的セルを用いて、それら一対の電極間への通電により、前記第二の内部空所内の雰囲気中の酸素を汲み出し、かかる雰囲気中の酸素分圧を、該第二の内部空所の加熱環境下において、前記触媒にて前記被測定ガス成分が還元乃至は分解され得る所定の値に制御して、該第二の内部空所内の雰囲気中に存在する被測定ガス成分を還元乃至は分解せしめ、その際に発生する酸素をも同時に汲み出すようにした第二の酸素ポンプ手段と、(h) 該第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流を検出する電流検出手段とを、有することを特徴とする測定装置をも、その要旨とするものである。

【0032】なお、かかる本発明に従う測定装置の好ましい態様によれば、該測定装置は、前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を検出する酸素分圧検出手段を

更に有し、該酸素分圧検出手段にて検出された酸素分圧値に基づいて、前記第一の酸素ポンプ手段における電気化学的セルの一対の電極間への通電量を制御することにより、前記第一の内部空所内の雰囲気中の酸素分圧を制御するように構成され、これによって第一の内部空所内の酸素分圧の制御をより正確に且つ容易と為し得るのである。

【0033】また、本発明に従う測定装置の他の好ましい態様によれば、前記センサ素子の一体構造内に、前記第一及び第二の内部空所とは独立して、基準ガス存在空所を設けると共に、該基準ガス存在空所と前記第一の内部空所との間に延在する酸素イオン伝導性固体電解質と、該基準ガス存在空所に位置する該固体電解質に接して設けられた基準電極と、該第一の内部空所に位置する該固体電解質に接して設けられた測定電極とからなる電気化学的セルにて、前記酸素分圧検出手段が構成され、そしてその際、前記基準ガス存在空所は、好ましくは、前記センサ素子の大气露呈部位において開口せしめられ、該開口部を通じて大気が基準ガスとして該基準ガス存在空所内に導き入れられるようになっている。

【0034】さらに、本発明の望ましい態様の一つによれば、前記第二の酸素ポンプ手段における電気化学的セルは、前記第二の内部空所と前記基準ガス存在空所との間に延在する酸素イオン伝導性固体電解質と、該第二の内部空所に位置する該固体電解質に接して設けられた第一のポンプ電極と、該基準ガス存在空所に位置する該固体電解質に接して設けられた第二のポンプ電極とから構成されており、そして有利には、該第二の酸素ポンプ手段の電気化学的セルにおける酸素イオン伝導性固体電解質と前記酸素分圧検出手段の電気化学的セルにおける酸素イオン伝導性固体電解質とが一体の酸素イオン伝導性固体電解質から構成され、且つ該固体電解質上に設けられる前記第二のポンプ電極と前記基準電極とが共通極とされているのである。

【0035】本発明に従う測定装置の有利な態様の一つによれば、前記第二の酸素ポンプ手段を構成する電気化学的セルの、前記第二の内部空所に配設される前記第一のポンプ電極は、前記触媒と同一とされており、装置製作工程の簡略化が図られている。

【0036】そして、本発明において、そのような第一のポンプ電極は、有利には、前記結合酸素を有する被測定ガス成分を還元乃至は分解し得る金属とセラミックスとからなる多孔質サーメットにて構成されているのであって、このような触媒を兼ねる電極構造の採用によって、被測定ガス成分の還元乃至は分解を有効に行ない得るのである。

【0037】なお、本発明に従う態様の一つによれば、前記触媒は、前記第二の酸素ポンプ手段を構成する電気化学的セルの第一のポンプ電極に近接して、前記第二の内部空所内に配置されたり、或いは前記第二の酸素ポン

ブ手段を構成する電気化学的セルの第一のポンプ電極上に積層して、設けられることとなる。

【0038】また、本発明に従う測定装置の好ましい態様の異なる一つによれば、前記加熱手段は、前記センサ素子内において前記第二の内部空所側に偏倚して配設されており、前記第一の内部空所よりも該第二の内部空所がより高温に加熱せしめられ得るように構成されている。このような加熱手段の配設によって、第二の内部空所が容易に被測定ガス成分の還元乃至は分解され得る環境（特に温度）下に保持され得ることとなる。

【0039】さらに、本発明に従う測定装置の好ましい態様の異なる他の一つによれば、前記第二の拡散律速手段における拡散抵抗が、前記第一の拡散律速手段における拡散抵抗よりも大きくされており、これによってオイル燃焼物による目詰まりに基づくところの被測定ガス成分の測定値に対する影響を効果的に回避することが出来るのである。

【0040】更には、本発明に従う測定装置の有利な態様の他の一つによれば、測定対象たる、結合酸素を有する被測定ガス成分は、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}_2$  及び  $\text{H}_2\text{O}$  のうちの何れかである。

【0041】

【具体的構成・実施例】以下、本発明を更に具体的に明らかにするために、被測定ガス成分として  $\text{NO}_x$  を対象とした、図面に示される  $\text{NO}_x$  測定の具体例を参照しつつ、本発明の構成について詳細に説明することとする。

【0042】先ず、図1及び図2は、本発明に従う測定装置に係る  $\text{NO}_x$  センサの代表的な一例を明らかにしており、その中で、図1は、そのようなセンサの平面図であり、また図2は、図1におけるA-A断面での要部拡大説明図である。

【0043】それらの図において、2は、細長な長尺の板状体形状を呈するセンサ素子であって、該センサ素子2は、図2より明らかな如く、緻密な気密の複数の酸素イオン伝導性の固体電解質層4a、4b、4c、4d、4eを含んで積層せしめられてなる一体構造の板状体とされている。なお、各固体電解質層4a～4eは、何れも、ジルコニア磁器等の公知の酸素イオン伝導性の固体電解質材料を用いて、形成されることとなる。また、この一体構造のセンサ素子2は、従来と同様にして、未焼成の固体電解質層の積層物を一体焼成することにより、製造されることとなる。

【0044】そして、かかる一体構造のセンサ素子2内には、それぞれ矩形形状の平面形態を呈する第一の内部空所6及び第二の内部空所8が、素子先端側に該第二の内部空所8が位置するようにして別個に配設されていると共に、それら第一及び第二の内部空所6、8とは独立した形態において、基準ガス存在空所としての基準空気導入通路10がセンサ素子2の長手方向に延びるように設けられ、また該基準空気導入通路10は、センサ素子

2の基部側の端部において開口し、大気に連通せしめられている。なお、ここでは、第一、第二の内部空所6、8及び基準空気導入通路10は、固体電解質層4bに形成された対応する空所が上下の固体電解質層4a、4cにて覆蓋されることによって、略同一平面上に位置する状態において形成されている。また、第一の内部空所6を外部の被測定ガス存在空間に連通せしめる、第一の拡散律速手段たる第一の拡散律速通路12が、固体電解質層4aを貫通して設けられており、この第一の拡散律速通路12を通じて所定の拡散抵抗の下に、外部の被測定ガスを第一の内部空所6内に導くようになっている。更に、第一の内部空所6と第二の内部空所8との間に位置する固体電解質層4bを通して、それら二つの内部空所6、8を連通せしめる、第二の拡散律速手段たる第二の拡散律速通路14が設けられており、この第二の拡散律速通路14を通じて、第一の内部空所6内の雰囲気、所定の拡散抵抗の下に、第二の内部空所8内に導き入れられるようになっている。

【0045】また、固体電解質層4aの第一の内部空所6内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質Pt電極から成る内側電極（ポンプ電極）16が設けられ、更に該内側電極16に対応する固体電解質層4aの外面部位には、それに接するように、同様な矩形形状の多孔質Pt電極から成る外側電極（ポンプ電極）18が設けられており、それら電極16、18と固体電解質層4aとによって、第一の酸素ポンプ手段における電気化学的セル、即ち第一の電気化学的ポンプセルが構成されている。従って、かかる第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極16、18間に、外部の可変電源20にて所望の電圧を印加せしめ、所定の方に電流を流すことによって、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素を外部の被測定ガス存在空間に汲み出したり、或いは、それとは逆に、外部の被測定ガス存在空間から酸素を第一の内部空所6内に汲み入れたりするようになっているのである。なお、ここでは、多孔質Pt電極は、電極金属としてのPtとセラミックスとしてのZrO<sub>2</sub>とからなるサーメット電極にて構成されている。

【0046】さらに、固体電解質層4cの第一の内部空所6内に露呈する部分には、それに接して、矩形形状の多孔質Pt電極から成る測定電極22が設けられている一方、該固体電解質層4cの基準空気導入通路10内に露呈する部分には、それに接して、同様な多孔質Pt電極から成る基準電極24が設けられており、それら測定電極22と基準電極24と固体電解質層4cとによって、酸素分圧検出手段としての電気化学的セル、即ち電気化学的センサセルが構成され、よく知られているように、第一の内部空所6内の雰囲気と基準空気導入通路10内の基準空気との間の酸素濃度差に基づいて、測定電極22と基準電極24との間に発生する起電力を、電位差計26にて測定することにより、かかる第一の内部空

所6内の雰囲気中の酸素分圧が検出されるようになってくる。そして、この電位差計26にて検出された第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧の値に基づいて、可変電源20の電圧が制御され、以て第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧が一定の値に保持され得るようになってくるのである。

【0047】更にまた、第二の内部空所8内に位置するように、固体電解質層4c上には、それに接して、矩形形状の内部ポンプ電極（第一のポンプ電極）28が設けられている。この内部ポンプ電極28は、NO<sub>x</sub>を還元し得る金属たるRhとセラミックスとしてのジルコニアとから成る多孔質サーメットにて構成され、これによって第二の内部空所8内の雰囲気中に存在するNO<sub>x</sub>を還元せしめ得るNO<sub>x</sub>還元触媒として機能する一方、基準空気導入通路10内に配置された基準電極（第二のポンプ電極）24との間に定電圧電源30より一定電圧が印加せしめられることによって、第二の内部空所8内の雰囲気中の酸素を基準空気導入通路10内に汲み出すようになってくる。従って、基準電極24は、ポンプ電極の一つとしても機能し、この基準電極24と内部ポンプ電極28と固体電解質層4cとにより、第二の酸素ポンプ手段を与える電気化学的セル、即ち第二の電気化学的ポンプセルを構成しているのである。そして、この電気化学的ポンプセル、換言すれば第二の酸素ポンプ手段のポンプ作動によって流れるポンプ電流は、電流計32によって検出されるようになってくる。なお、前記した定電圧電源30は、第二の拡散律速通路14による制限されたNO<sub>x</sub>流入下において、第二の電気化学的ポンプセルにてNO<sub>x</sub>分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加せしめ得るようになってくる。

【0048】なお、センサ素子2内には、固体電解質層4c、4eに挟まれ且つ固体電解質層4dにて三方が囲まれた形態において、アルミナ絶縁層34が一体的に積層されており、そして、このアルミナ絶縁層34内に、外部からの給電によって発熱せしめられるヒータ36が埋設されている。このヒータ36は、図2に示される如く、センサ素子2の先端側に位置する第二の内部空所8側に偏倚して配設されており、第一の内部空所6よりも該第二の内部空所8がより高温に、換言すれば内側電極16や測定電極22よりも、内部ポンプ電極28の方がより高温に加熱せしめられるようになってくる。例えば、被測定ガスのガス温度が300℃～850℃の間で変化するとき、第一の内部空所6内の内側電極16や測定電極22が、400℃～600℃に、また第二の内部空所8内の内部ポンプ電極28が、700℃～900℃に加熱せしめられるように、ヒータ36が配置されているのである。

【0049】そして、このような構成のセンサ素子2においては、その先端部側が被測定ガス存在空間内に配置

されるのであり、これによって、被測定ガスは、センサ素子2に設けられた第一の拡散律速通路12を通して、所定の拡散抵抗の下に、第一の内部空所6内に導き入れられる。そして、かかる第一の内部空所6内に導かれた被測定ガスは、第一の電気化学的ポンプセルを構成する二つの電極16、18間に所定の電圧が印加せしめられることによって惹起される酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば10<sup>-6</sup>atmに制御される。

【0050】ところで、かかる第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を所定の一定値に保つには、前述するように、よく知られているネルンストの式に基づいて、電気化学的センサセルにおける測定電極22と基準電極24との間の起電力を電位差計26にて測定し、それが例えば203mV（500℃）になるように、第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極16、18間に印加する電圧（可変電源20）を制御する手法が採用され、これによって、目的とする10<sup>-6</sup>atmの酸素分圧に容易に制御することが出来るのである。即ち、第一の内部空所6における所望酸素濃度と基準空気の酸素濃度との差に相当する起電力となるように、第一の電気化学的ポンプセルの電圧を制御すればよいのである。なお、第一の拡散律速通路12は、第一の電気化学的ポンプセルに電圧を印加した際、被測定ガス中の酸素が測定空間（第一の内部空所6）に拡散流入する量を絞り込み、かかる第一の電気化学的ポンプセルに流れる電流を抑制する働きをしている。

【0051】また、第一の内部空所6内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ36による加熱環境下においても、内側電極16や測定電極22にて雰囲気中のNO<sub>x</sub>が還元されない酸素分圧下の状態、例えばNO→1/2N<sub>2</sub> + 1/2O<sub>2</sub>の反応が起こらない酸素分圧下の状況が、形成されているのである。ただし、第一の内部空所6内において被測定ガス（雰囲気）中のNO<sub>x</sub>が還元されると、第二の内部空所8内でのNO<sub>x</sub>の正確な測定が出来なくなるからであり、この意味において、該第一の内部空所6内においてNO<sub>x</sub>の還元に関与する成分（少なくとも第一の電気化学的ポンプセルの内側電極16の成分）にてNO<sub>x</sub>が還元され得ない状況を形成する必要があるのである。

【0052】このようにして、第一の内部空所6内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第二の拡散律速通路14を通して、所定の拡散抵抗の下に、第二の内部空所8内に導かれることとなる。そして、第二の内部空所8内に導き入れられた被測定ガスは、第二の電気化学的ポンプセルを構成する内部ポンプ電極28と基準電極24との間に、酸素が第二の内部空所8から基準空気導入通路10側に汲み出される方向に、所定の電圧、例えば449mV（700℃）が印加せしめられることによって、酸素のポンピング作用を受け、これにより第二

の内部空所 8 においては、特に内部ポンプ電極 2 8 の三相界面において、更に酸素濃度が低下し、酸素濃度は  $10-10 \text{ atm}$  となり、 $\text{NO}_x$  還元触媒としても機能する該内部ポンプ電極 2 8 の回りにおいて、 $\text{NO}_x$  が還元される状態、例えば  $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$  の反応が惹起される状況下に制御されるのである。この時、第二の電気化学的ポンプセルに流れる電流は、第二の内部空所 8 に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素濃度と、内部ポンプ電極 2 8 にて  $\text{NO}_x$  が還元されて発生した酸素濃度との和に比例した値となるのであるが、該第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素濃度は一定に制御されているところから、かかる第二の電気化学的ポンプセルに流れる電流は、 $\text{NO}_x$  の濃度に比例することとなる。そして、その  $\text{NO}_x$  の濃度は、第二の拡散律速通路 1 4 にて制限される  $\text{NO}_x$  の拡散量に対応しているものであり、かくして  $\text{NO}_x$  濃度の測定が可能となるのである。

【0053】例えば、第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素濃度が  $0.02 \text{ ppm}$  で、被測定ガスの  $\text{NO}$  濃度が  $100 \text{ ppm}$  とすると、 $\text{NO}$  が還元されて発生する酸素濃度  $50 \text{ ppm}$  と第一の内部空所 6 内の雰囲気中の酸素濃度  $0.02 \text{ ppm}$  との和： $50.02 \text{ ppm}$  に相当する電流が流れることになるのであり、従って第二の電気化学的ポンプセルにおけるポンプ電流値は殆どが  $\text{NO}$  が還元された量を表し、それ故に被測定ガス中の酸素濃度に依存することもないのである。

【0054】ここで、本発明の原理を、図 2 4 を参照しつつ、更に詳しく説明する。この図 2 4 において、被測定ガスは、第一の拡散律速通路 1 2 を介して、第一の内部空所 6 に導入され、該第一の内部空所 6 内の酸素分圧は酸素濃度制御手段たる第一の電気化学的ポンプセル 5 6 により  $\text{NO}_x$  が還元されない所定の、望ましくは低い値に制御される。そして、その酸素分圧が制御された第一の内部空所 6 内の雰囲気は、該第一の内部空所 6 に第二の拡散律速通路 1 4 を介して連通する第二の内部空所 8 に導かれ、該第二の内部空所 8 において  $\text{NO}_x$  が還元され、その際生成する酸素を第二の電気化学的ポンプセル 5 8 を用いてガス拡散律速条件下で該第二の内部空所 8 中より汲み出し、該第二の電気化学的ポンプセル 5 8 に流れる電流値により、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  量が測定される。

【0055】この方法では、 $\text{NO}_x$  濃度： $C_n$  は、 $C_n = K \cdot I_{p3} - A$  で求められる。但し、 $K$  は感度係数、 $I_{p3}$  は第二の電気化学的ポンプセル 5 8 に流れる電流値、 $A$  は第一の内部空所 6 に残留する少量の酸素に起因する定数である。ここで、 $I_{p3}$  は、その大部分が被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  成分が分解して生成した酸素によるものであり、従来の方法に比べ、被測定ガス中の酸素による影響を排除した状態で、微量の  $\text{NO}_x$  まで精度良く測定出来るものである。なお、内部空所に曝される電極に

対向して設けられた外側の電極は酸素を放出出来る状態にあれば良く、例えば空気中であっても良い。

【0056】ところで、図 3 は、各内部空所における電極加熱温度と酸素分圧の制御に係る第一の具体例を示しており、またそこでは、 $1400^\circ\text{C}$  の温度で、 $\text{ZrO}_2$  基板と共に同時焼成された、 $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Pt}$  の体積比が  $40:60$  のサーメット状の  $\text{Pt}$  電極と、 $\text{ZrO}_2$  と  $\text{Rh}$  の体積比が  $40:60$  のサーメット状の  $\text{Rh}$  電極について、それら電極の酸素分圧と温度に対する  $\text{NO}$  の還元性が示されている。この図 3 より明らかなように、 $\text{Pt}$  電極は、高温、低酸素分圧下でない、還元性が発現しないのに対して、 $\text{Rh}$  電極は、低温、高酸素分圧下で還元作用が発現することが理解される。

【0057】本発明は、上述のような性質を利用するものであって、第一の内部空所 6 内の酸素濃度と、温度、具体的には第一の内部空所 6 内に配置される  $\text{Pt}$  電極（内側電極 1 6 及び測定電極 2 2）、即ち第一の電極の温度とは、かかる第一の電極にて  $\text{NO}$  が還元されない領域に制御、設定される。例えば、図示の如く、第一の内部空所 6 内の酸素分圧を  $10-6 \text{ atm}$  に設定したときは、被測定ガスのガス温度が  $900^\circ\text{C}$ （自動車の排気ガス温度の略最高温度）になっても、第一の内部空所 6 内の温度が  $650^\circ\text{C}$  以下になるように、ヒータ 3 6 の配置や電力が設定されるのである。そして、この酸素分圧が  $10-6 \text{ atm}$  に制御された被測定ガスは、第二の拡散律速通路 1 4 を通過して、第二の内部空所 8 内に入るが、この第二の内部空所 8 内では、内部ポンプ電極 2 8 と基準電極 2 4 との間に  $450 \text{ mV}$  の電圧が印加され、第二の内部空所 8 から基準空気導入通路 1 0 内へ酸素が汲み出され、かかる内部ポンプ電極 2 8 の三相界面の酸素分圧は、略  $10-10 \text{ atm}$ （内部ポンプ電極 2 8 と基準電極 2 4 との間の起電力が  $450 \text{ mV}$  に相当）に設定される。而して、図 3 に示されている如く、内部ポンプ電極 2 8 である  $\text{Rh}$  電極、即ち第二の電極は、 $10-10 \text{ atm}$  の酸素分圧下では、 $410^\circ\text{C}$  以上で  $\text{NO}$  を還元することが出来、また第二の内部空所 8、具体的には第二の電極たる内部ポンプ電極 2 8 の温度は、被測定ガスのガス温度が  $300^\circ\text{C}$ （自動車の排気ガス温度の略最低温度）であるときにも、 $410^\circ\text{C}$  以上となるように、ヒータ 3 6 の配置や電力が設定されている。かくして、第二の電極たる内部ポンプ電極 2 8 の三相界面では、 $\text{NO}$  が還元され、そして、その還元による酸素の発生により電流が流れ、その電流値が  $\text{NO}$  の濃度に比例することとなるのである。

【0058】つまり、上記した第一の具体例においては、第一の内部空所 6 内の酸素分圧が  $10-6 \text{ atm}$  に、また第二の内部空所 8、特に内部ポンプ電極 2 8（第二の電極）の三相界面の酸素分圧が  $10-10 \text{ atm}$  に制御されるようになっていくと共に、第一の内部空所 6 内に設けられた内側電極 1 6、測定電極 2 2 と第二の内部空

所8内に設けられた内部ポンプ電極28の温度が、自動車の排気ガス温度の全変化幅、例えば300℃～900℃の範囲において、内側電極16や測定電極22は650℃以下に、内部ポンプ電極28は410℃以上となるように、ヒータ36の配置やその電力が設定されているのである。

【0059】なお、センサ素子2の温度は、ヒータ36の電力を被測定ガスの温度、例えば排気ガス温度に応じて制御することにより、目的とする温度に設定することも出来るが、一般的に素子温度は、排気ガスに晒される素子先端側から他端側に向かって低くなることから、ヒータ36を素子先端側に寄せて配置すると、先端側がより高温になりやすく、それ故に内部ポンプ電極28の配置される第二の内部空所8を素子先端側に、内側電極16や測定電極22の配置される第一の内部空所6を素子先端から離して配置するようにすれば、ヒータ電力を制御することなく、所定の電圧を印加するのみで、容易に上述の如き温度設定を行なうことが出来る。

【0060】さらに、図4には、センサ素子におけるヒータの配置の設定を説明する具体例が明らかにされている。即ち、図4においては、幅：4.2mm、厚み：1.3mm、長さ：62mmのZrO<sub>2</sub>固体電解質の基体中に、発熱部の大きさが幅：3.6mm、長さ：5mmであり、常温抵抗：8Ωである白金ヒータを、素子先端から1mm～6mmの位置に埋め込んでなるセンサを、自動車の排気管に取り付け、その白金ヒータに12Vの電圧を印加して、300℃と900℃の排気ガスに晒した時のセンサ素子の先端からの位置と温度が示されている。

【0061】この図4から明らかなように、排気ガスの最高温度：900℃で、センサ素子の650℃以下となる位置は、素子先端から5.2mm以上の位置であり、この領域に、第一の電極（内側電極16、測定電極22）を配置する一方、最低ガス温度の300℃で410℃以上となる位置は0～6.2mmの位置であるところから、この領域に、第二の電極（内部ポンプ電極28）を配置すれば、図3に示される如き温度設定の可能な本発明に従うNO<sub>x</sub>センサを実現することが出来るのである。なお、このようなセンサ素子への温度分布の設定は、ヒータの電力（抵抗値）、大きさ（長さ）、配設位置を適宜に選択することにより、任意に行うことが出来る。

【0062】そして、図5には、上述したNO<sub>x</sub>センサにおけるNO濃度とポンプ電流値（拡散限界電流値：I<sub>p</sub>）の関係が示されており、ここでは、NO濃度の変化に対し、ポンプ電流値（I<sub>p</sub>）は直線的に変化している。従って、かかるI<sub>p</sub>値を測定することにより、簡単に、NO濃度を知ることが出来るのである。この場合、NO=0ppmの時のI<sub>p</sub>値は0.03μAであり、それは、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素濃度：10

-6atmと第二の内部空所8内の雰囲気、即ち内部ポンプ電極28の三相界面の酸素濃度：10-10atmとの差に相当する酸素を汲み出すに必要なポンプ電流である。このポンプ電流は、感度：30μA/2000ppm=0.015μA/ppmを考慮すると、数十ppmの濃度測定には、支障となるものではないものの、数ppmのNO濃度測定には、誤差要因として問題となる虞がある。このため、かかるポンプ電流値は、0に限りなく近いことが好ましく、そしてそのようなポンプ電流値は、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を、NO<sub>x</sub>が実質的に還元され得ない状況下において、可及的に下げるか、或いは第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧と第二の内部空所8内の雰囲気中の酸素分圧、即ち内部ポンプ電極28における三相界面の酸素分圧とが等しくされることにより、実現されるのである。

【0063】また、図6には、二つの内部空所における酸素分圧の制御と、それら空所において加熱される各電極の温度の制御に係る第二の具体例が示されている。ここでは、第一の内部空所6内の酸素分圧と第二の内部空所8内の酸素分圧、即ち第二の電極たる内部ポンプ電極28の三相界面の酸素分圧が、共に、10-8atmに設定されている。そして、第一の電極（内側電極16及び測定電極22）は490℃以下に、第二の電極（内部ポンプ電極28）は430℃以上になるように、ヒータ36が設定されているのである。

【0064】このように制御されたNO<sub>x</sub>センサにおけるNO濃度とポンプ電流（I<sub>p</sub>）との関係が、図7に示されている。ここでは、第一の内部空所6内の酸素分圧と第二の内部空所8内における第二の電極（内部ポンプ電極28）の三相界面の酸素分圧とが同じ値に設定してあるところから、NO=0ppmのときのI<sub>p</sub>値は、0μAとなっているのである。

【0065】また、図8には、酸素分圧及び電極加熱温度の制御に係る第三の具体例が示されており、ここでは、第一の電極（内側電極16、測定電極22）と第二の電極（内部ポンプ電極28）とが、共に、Pt電極にて構成されており、また第一の内部空所6内の酸素分圧と第二の内部空所8における第二の電極（内部ポンプ電極28）の三相界面の酸素分圧とが、共に、10-6atmに設定されている。そして、かかる第一の電極は650℃未満に、また第二の電極は650℃以上となるように、ヒータ36が設定されているのである。

【0066】さらに、図9には、酸素分圧と電極加熱温度の制御に係る第四の具体例が示されており、ここでは、第一の電極（内側電極16、測定電極22）と第二の電極（内部ポンプ電極28）とが、共に、Pt電極にて構成され、且つ前記第一の内部空所6内の酸素分圧が10-6atmに、また第二の内部空所8内の酸素分圧、具体的には第二の電極（内部ポンプ電極28）の三相界面の酸素分圧が10-10atmに、それぞれ設定されて

いる。そして、第一の電極が650℃以下に、また第二の電極は430℃以上となるように、ヒータ36が設定されているのである。

【0067】この第四の具体例の場合において、 $\text{NO} = 0 \text{ ppm}$ の時は、前述の如く、ポンプ電流が流れることとなるが、その値は、第一の内部空所6内の酸素分圧と第二の内部空所8、即ち第二の電極の三相界面の酸素分圧とを一定にしておけば、一定値となることから、校正することは容易である。なお、この第四の具体例に係る $\text{NO}_x$ センサにおける $\text{NO}$ 濃度とポンプ電流との関係が、図10に示されている。

【0068】このように、本発明の上述した具体例にあっては、被測定ガスを第一の内部空所内に導き、該第一の内部空所にて、 $\text{NO}_x$ が還元されない酸素分圧と温度を設定しつつ、第一の電気化学的ポンプセルの酸素ポンピング作動により、被測定ガス中の酸素濃度を一定値に制御する一方、該第一の内部空所内の一定の酸素濃度の被測定ガスを第二の内部空所内に導き、該第二の内部空所に配置された $\text{NO}_x$ 還元触媒（内部ポンプ電極＝第一のポンプ電極）の三相界面で $\text{NO}_x$ が還元される温度と酸素濃度を設定し、第二の電気化学的ポンプセルを酸素ポンピング作動せしめ、そして該第二の電気化学的ポンプセルにおける $\text{NO}_x$ 濃度に比例したポンプ電流を測定しているので、被測定ガス中の酸素濃度に影響を受けることなく、 $\text{NO}_x$ を効果的に測定することができることとなったのである。

【0069】また、本発明に従う測定装置たる上述の $\text{NO}_x$ センサにあっては、第一の拡散律速通路（手段）の後方に第一の内部空所、更にその後方に、第二の拡散律速通路（手段）を配置しているところから、オイル燃焼物による目詰まりが該第一の拡散律速通路に発生しても、第二の拡散律速通路には、目詰まりが発生し難いのである。そして、第一の拡散律速通路の拡散抵抗： $D1$ と第二の拡散律速通路の拡散抵抗： $D2$ の関係を、目詰まりによる拡散抵抗の変化分 $\alpha$ を考慮して、 $D1 + \alpha \ll D2$ の關係に設定しておけば、目詰まりによる $\text{NO}_x$ 測定値には、影響がなくなるのである。つまり、このように設定しておけば、第一の拡散律速通路に目詰まりが生じても、第一の内部空所内の酸素濃度を一定に保つためのポンプ電流が減少するのみで、 $\text{NO}_x$ に対する実質的な拡散律速度は、第二の拡散律速通路であるために、測定値への影響が無いのである。

【0070】なお、上述した具体例では、第一の内部空所6内に配置される第一の電極（16、22）をPtのサーメット電極にて構成し、また第二の内部空所8内に配置される第二の電極（28）をRhのサーメット電極にて構成したり、或いは第一及び第二の電極を、共に、Ptのサーメット電極にて構成したりしているが、必ずしも、そのような電極構成に限定されるものではなく、例えば第一の電極にAu又はAuとPtの合金のサーメ

ット電極を用い、第二の電極にRhサーメット電極を用いれば、Au/Ptサーメット電極の還元性は低下し、第一の内部空所内の酸素分圧の設定や温度設定の自由度が高まり、好ましい。また、そのような電極の電極金属としては、公知のものの中から適宜に選択することが出来るが、例えば第一及び第二の電極を、共に、Au電極とし、且つ該第二のAu電極上に、更に、Rh又はPt電極或いはアルミナ等のセラミックスの多孔質体に、 $\text{NO}_x$ 還元金属を担持せしめた触媒体を積層配置したり、第一及び第二の電極共に、Pt電極とする一方、該第二のPt電極上にRh触媒電極を配置したり、または第一及び第二の電極の温度のみに差をつけたりすること等も、可能である。

【0071】何れにしても、それら第一及び第二の電極は、電極金属と適当なセラミックスから構成されるサーメット電極であることが望ましく、特に例示の如く、 $\text{NO}_x$ 還元触媒を兼ねる第二の電極を用いる場合にあっては、RhやPt等の公知の $\text{NO}_x$ を還元し得る金属とセラミックスとからなる、多孔質サーメット電極とされることが望ましい。また、 $\text{NO}_x$ 還元触媒は、第二の内部空所8内の酸素を汲み出すための第二の電気化学的ポンプセルにおける該第二の内部空所8内に配置される内部ポンプ電極28に近接して設けられたり、また図11に示されるように、Rh等からなる $\text{NO}_x$ 還元触媒を担持した多孔質アルミナ等を第一のポンプ電極28上に印刷等で積層せしめて、 $\text{NO}_x$ 還元触媒42が層状に構成されたりしてもよい。更に、この図11において示される如きセンサ素子は、ヒータ36が第二の内部空所8側に配設されており、第一の内部空所6よりも第二の内部空所8が高温に加熱されるようになっているところから、 $\text{NO}_x$ 還元触媒42がより効果的に働くようになっているのである。

【0072】また、本発明においては、被測定ガスとして燃料過剰の排気ガスが対象とされる場合において、COやHC等の未燃成分の排出量が多量となり、 $\text{NO}_x$ との反応が測定誤差となるところから、例えば、図12に示されるように、第一の内部空所6内に多孔質アルミナ等からなる酸化触媒体38を充填して、該第一の内部空所6内において、被測定ガス中のCO、HC等の未燃成分を酸化させることが好ましい。この場合、第一の電気化学的ポンプセルの極性は、空気過剰の場合とは逆となり、被測定ガス雰囲気から酸素を第一の内部空所6内に取り込む方向となる。このように酸化触媒体38を第一の内部空所6内に配置することは、被測定ガスが空気過剰の雰囲気であっても、CO、HC等の還元性ガスによる影響をなくする上で有効である。

【0073】なお、第一の内部空所6内への酸化触媒体38の配置は、必ずしも例示の如き充填である必要はなく、例えば、第一の拡散律速通路12から測定電極22までの間の固体電解質層4c上、或いは、内側電極16



上に印刷付与されていても良い。つまり、被測定ガスが第二の内部空所8に到達するまでに被測定ガス中のCO、HC等の未燃成分を酸化させれば良いのである。

【0074】また、そのような酸化反応の実現には、必ずしも酸化触媒体38を配置することが必須ではなく、内側電極16に酸化触媒性があれば酸化反応が促進されることは言うまでもないが、酸化触媒性のない、例えばAu電極或いはAu/Pt合金電極を用いても、第一の内部空所6内の酸素分圧及び温度とそれら未燃成分の酸化可能な条件に設定することでも、達成され得るのである。そして、その条件は、NO<sub>x</sub>が還元されず、出来るだけ低くて第二の内部空所8の酸素分圧に近い酸素分圧というNO<sub>x</sub>測定に有利な条件をも包含するものである。例えば、500℃であれば10-10 atm以上、600℃であれば10-15 atm以上であれば充分酸化可能である。

【0075】そのようなNO<sub>x</sub>測定方法にあつては、NO<sub>x</sub>の還元によるNO<sub>x</sub>量の測定に先立って、被測定ガスが前記第一の内部空所6にて雰囲気調整されて、NO<sub>x</sub>量の測定に有効な雰囲気とされることにより、具体的には、前記第一の電気化学的セルによる酸素のポンピング作用にて、前記第一の内部空所6内の雰囲気中より酸素が汲み出されたり又は汲み入れられ、第二の内部空所8の酸素分圧に出来るだけ近づけた一定の値で且つ被測定ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)等の未燃成分の酸化が行なわれる値に制御される。このようにすることにより、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等の未燃成分の酸化が行なわれ、それによって、そのような未燃成分とNO<sub>x</sub>との間の反応を回避して、NO<sub>x</sub>濃度の測定をより正確と為すことが出来ることとなったのである。なお、燃料過多の条件で燃焼されたガス中のNO<sub>x</sub>濃度を測定する際には一酸化炭素や炭化水素等の未燃成分が極めて多量となり、未燃成分との反応の回避は、このような被測定ガスに対して特に有効である。

【0076】そして、以上のような被測定ガス中の未燃成分の酸化は、燃料過剰の排気ガスの場合のみならず、燃料過少の排気ガスを対象とする場合であっても、僅かに残る未燃成分による測定値への影響を除去する上で有効であることは言うまでもない。

【0077】また、かかる酸化触媒体38は、図13に示されるように、第一の拡散律速通路12の外部被測定ガス存在空間側の部位に位置するように、固体電解質層4a上に、層状に配置せしめることも出来、この場合、空気過剰の時のCO、HCによる誤差の除去において、主として有効である。けだし、燃料過剰の時は、被測定ガス中の酸素が過少のため、CO、HCの全量を酸化しきれないからである。更に、図14に示される如き酸化触媒体の配設形態においては、固体電解質層4aの外側に、更に固体電解質層4f、4gを積層せしめて、ガス

導入路40を設け、その中に酸化触媒体38を配置することも出来、この場合には、酸化触媒体38が図12の例よりも高温部に配置されることとなるところから、CO、HC等の酸化がより促進される利点がある。

【0078】さらに、第二の内部空所8内において、NO<sub>x</sub>還元触媒を兼ねる第二の電極(28)の三相界面の酸素濃度を制御するには、該第二の電極(28)から基準電極24側に酸素をポンピングする例示の方式のみならず、第一の電気化学的ポンプセルの外側電極18と第二の電極(28)との間において、電気化学的ポンプセルを構成して、かかる外側電極18側に第二の内部空所8内の酸素をポンピングするようにした方式を採用したり、また、第二の内部空所8内にNO<sub>x</sub>還元触媒電極(28)とは、別個の酸素汲み出し用の電極を設け、かかるNO<sub>x</sub>還元触媒電極と基準電極24との間の起電力に基づいて、かかる汲み出し用電極から基準電極24側に、或いは外側電極18側に、又は別に設けた汲み出し専用の電極にポンピングして、該NO<sub>x</sub>還元触媒電極の三相界面の酸素濃度を制御したりする方式も採用可能である。

【0079】更にまた、第一の内部空所6内の酸素分圧の制御方法としては、上例の如き電気化学的センサセルによる起電力の検出値に基づいて、印加電圧を始終変化せしめる方式の他、第一の電気化学的ポンプセルの一对の電極16、18間に一定の電圧を印加せしめる方式、或いは1個の電気化学的セルを時分割して、ポンプセルとセンサセルに兼用して用いる方式であっても、何等差し支えない。

【0080】また、基準電極24は、基準空気導入通路10を通じて、必ずしも大気に連通せしめられている必要はなく、第二の電極(28)から汲み出される酸素を溜める空間を形成し、その溜め空間に基準電極24を配置するようにすることも可能である。

【0081】さらに、本発明においては、第二の内部空所及び第二の拡散律速手段が、多孔質体が充填せしめられる空間にて構成されていても良い。より具体的には、図2に示されるセンサ素子2における第二の内部空所8及び第二の拡散律速通路14の構成に代えて、図15に示される如き構成が採用され得るのである。即ち、第一の内部空所6に接するように、該第一の内部空所に続く空所内に、多孔質アルミナ等の多孔質体44からなる第二の拡散律速手段が充填せしめられ、これによって、同時に第二の内部空所が構成されており、以て内部空所形状が簡略化されているのである。なお、ここでは、第二の拡散律速手段(44)の拡散抵抗は、第一の拡散律速通路12の拡散抵抗よりも大きくなるように構成されており、第一の内部空所6内の雰囲気が、第二の内部空所内雰囲気の影響を受けないようにされている。

【0082】また、多孔質体44の充填は、図21に示すように、内側ポンプ電極28上に印刷付与されたよう

な形態でも良い。このような構成にすることにより、多孔質体44が第二の拡散律速手段となり、実質的に多孔質体そのものが第二の内部空所となり、且つ内部空所に充填された形態となる。

【0083】そして、このような構成のセンサ素子2において、第一の内部空所6内の測定電極22と基準電極24との間の起電力が、203mV(500℃)になるように、第一の電気化学的ポンプセルの二つの電極16、18間に印加せしめられる電圧が制御され、更には、第二の電気化学的ポンプセルを構成する内部ポンプ電極28と基準電極24との間の起電力が、449mV(700℃)になるように所定の電圧が制御された状態では、図16に示されるように、NO濃度とポンプ電流(I<sub>p</sub>)は直線的に変化する。従って、かかるI<sub>p</sub>値を測定することにより、NO濃度を知ることができるのである。

【0084】なお、図15に示されるセンサ素子の構成に加えて、更に、第二の拡散律速手段44の多孔質構造内にNO<sub>x</sub>還元触媒を担持せしめたり、第一の内部空所6内にCOやHC等の未燃成分を酸化させる酸化触媒を配置したりしても、同様のNO検知特性が得られるものであって、このように必要に応じて種々の構成を付加することができるのである。

【0085】さらに、第一の内部空所6内に配置された電極(16、22)と第二の内部空所(第二の拡散律速手段44)内の電極(28)は、それらのNO<sub>x</sub>還元力の関係が、「弱い(第一の内部空所6内の電極)≦(第二の内部空所内の電極)強い」となるようにされるものが、適宜に選択されて用いられる。加えて、第二の内部空所内の電極上(28)にNO<sub>x</sub>還元触媒層を配設しても良い。

【0086】そして、基準電極、基準ガス導入孔の位置、基準ガスの種類も、第一の内部空所6内の測定電極と基準電極の間の起電力がネルンストの式に従う範囲となるようなものが、適宜に選択されるのである。

【0087】また、加熱手段としては、第一の内部空所6内の電極温度と第二の内部空所(第二の拡散律速手段44)内の電極温度との関係が、「低い(第一の内部空所6内の電極)<(第二の内部空所内の電極)高い」となるように、適宜に選択される。

【0088】さらに、本発明に従うNO<sub>x</sub>センサにあっては、センサ素子内に、外部の被測定ガス存在空間に開口するように設けた、予め定められた拡散抵抗を有する細隙な平坦空間にて、第一の拡散律速手段と第二の拡散律速手段とを、構成することも可能であり、その一例が、図17に示されている。

【0089】すなわち、かかる図17においては、センサ素子2は、図2のセンサ素子と同様に、六つの酸素イオン伝導性の固体電解質層4a、4b、4c、4h、4d、4eを含んで積層せしめられてなる一体構造の板状

体とされており、それら複数の固体電解質層のうち、図において上から二つ目の固体電解質層4bの先端部が、所定長さに亘って矩形に切り欠かれていることによって、センサ素子2の先端部に開口する、所定の拡散抵抗を有する細隙な平坦空間50が、所定幅にて、センサ素子2の長手方向に所定長さに亘って延在せしめられている。要するに、平坦空間50は、長手の矩形形状の平面形態を呈し、その一方の短辺部において外部の被測定ガス存在空間に開口せしめられているのである。

【0090】そして、その平坦空間50内には、その開口部から、外部の被測定ガスが導き入れられ、そして所定の拡散抵抗の下に、かかる平坦空間50の奥部に到達せしめられることとなるところから、そのような平坦空間50自体が、第一の拡散律速手段及び第二の拡散律速手段を構成することとなるのである。また、かかる平坦空間50は、その開口側部位に、第一の電気化学的ポンプセルを構成する内側電極(ポンプ電極)16が設けられることによって、当該部位が、第一の内部空所6とされる一方、かかる第一の内部空所6よりも奥側の平坦空間50部位が、第二の内部空所8とされて、そこに、第二の電気化学的ポンプセルを構成する内部ポンプ電極28が、配設せしめられている。

【0091】また、ここでは、基準空気導入通路10が、固体電解質層4hの切欠き部によって形成され、センサ素子2の基部側の端部において開口し、大気に連通せしめられている。更に、この基準空気導入通路10内には、基準電極24が配置され、平坦空間50内に設けられた測定電極22との間において、電気化学的センサセルを構成すると共に、ポンプ電極の一つとしても機能し、内部ポンプ電極28と共に、第二の電気化学的ポンプセルを構成するようになっている。

【0092】なお、かかる図17に示されるNO<sub>x</sub>センサの他の部分は、先述せる図2に示されるNO<sub>x</sub>センサのセンサ素子構造と同様であるので、同一の番号を付して、詳細な説明は省略することとする。また、センサ素子2内に設けられる平坦空間50や基準空気導入通路10の具体的構造については、特公平5-18059号公報の第10図及び第11図に詳細に示されているところであり、それらの図を参照して、図17のセンサ素子構造は、理解されるべきである。

【0093】また、図18には、上述した図17に示されるセンサ素子2の変形例の一つが明らかにされており、そこでは、平坦空間50の開口部内に、所定の拡散抵抗を有する多孔質体52が充填されている。このような多孔質体52を通じて、外部の被測定ガス存在空間から、被測定ガスを、所定の拡散抵抗の下に、平坦空間50内に導き、かかる平坦空間50の開口部側部分にて構成される第一の内部空所6内において、第一の酸素ポンプ手段による酸素のポンピングを行なうようにすれば、第一の内部空所6に対するより確実な拡散律速が実現さ

れ得ると共に、COやHC等の未燃成分が該多孔質体52において効果的に酸化せしめられ得る利点等が生ずることとなる。

【0094】さらに、上述したNO<sub>x</sub>センサの作動の具体例においては、何れも、第一の内部空所6と第二の内部空所8との間に、温度差を設けて、NO<sub>x</sub>の効果的な分解還元操作が実現され得るようになっているが、必ずしも、第一の内部空所6内の雰囲気温度と第二の内部空所8内の雰囲気温度に差を設ける必要はないのである。例えば、図3に示される例に基づいて説明するならば、第一の内部空所6及び第二の内部空所8の温度を、共に600℃に設定すると、第一の内部空所6内に設けられたPt電極(16)は、略10-6atm以上の酸素分圧下において、NO<sub>x</sub>を還元せしめ得ない一方、第二の内部空所8内に設けられたRh電極(28)では、10-5atm以下の酸素分圧下において、NO<sub>x</sub>が還元せしめられるのである。従って、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を10-6atm以上と為し、且つ第二の内部空所8内の雰囲気中の酸素分圧を10-5atm以下に設定すれば、第一及び第二の内部空所6、8内の温度が同じ600℃でも、NO<sub>x</sub>の測定が可能となるのである。

【0095】また、前述したように、Au電極、Au/Pt合金電極のようなNO<sub>x</sub>還元性のない電極或いは還元性が低い電極を採用すれば、第一の内部空所の温度>第二の内部空所の温度の条件下でも、NO<sub>x</sub>の測定が可能となるのである。例えば、Ptに1%のAuを含んだ合金電極の場合、温度が800℃でも10-15atmでNO<sub>x</sub>が還元されないため、第一の内部空所の温度を800℃、酸素分圧を10-10atmにし、第二の内部空所の温度を600℃、酸素分圧を10-10atmに設定し、NO<sub>x</sub>を測定することも可能となるのである。

【0096】図19は、600℃の時の起電力と酸素分圧の関係を示すものであり、電気化学的センサセルを構成する測定電極22の起電力が150mVになるように、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧を制御するならば、かかる第一の内部空所6内の酸素分圧は、略10-4atmとなるのであり、このため、該第一の内部空所6内では、NO<sub>x</sub>は還元されない。一方、第二の電気化学的ポンプセルを構成する第二の内部空所8内に配置された内部ポンプ電極28に、450mVを印加すると、その三相界面の酸素分圧は、略10-11atmとなるため、かかる内部ポンプ電極28にてNO<sub>x</sub>が還元されることとなり、そして、その還元時に発生した酸素が、第二の電気化学的ポンプセルのポンプ電流となって、検出され得るのである。このように制御されたNO<sub>x</sub>センサにおけるNO濃度と、ポンプ電流(I<sub>p</sub>)との関係が、図20に示されている。

【0097】なお、以上の具体例では、何れも、被測定ガス成分としてNO<sub>x</sub>が対象とされているが、勿論、本

発明が、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受ける、NO<sub>x</sub>以外の他の結合酸素含有ガス成分、例えばH<sub>2</sub>OやCO<sub>2</sub>等の測定にも有効に適用され得るものであることは、言うまでもないところである。

【0098】因みに、図1及び図2に示される如きセンサ素子2を用いた、被測定ガス中のH<sub>2</sub>O(水分)測定の場合にあっては、まず、第一の内部空所6内の雰囲気は、第一の電気化学的ポンプセルによる酸素の汲み出しにて、酸素分圧が出来るだけ低く且つH<sub>2</sub>Oが分解しない値、例えば10-10atmに制御される。次いで、このO<sub>2</sub>濃度が一定の低い値に制御された被測定ガス(第一の内部空所6内の雰囲気)は、第二の拡散律速通路14を通り、第二の内部空所8に導かれる。第二の電気化学的ポンプセルの両電極24、28間に所定の電圧を印加せしめる定電圧電源30は、1.5Vに設定され、内部ポンプ電極28から基準電極24に向かって酸素が汲み出される。このとき、第二の内部空所8内の雰囲気中のH<sub>2</sub>OはH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解され、この分解されたO<sub>2</sub>も同時に汲み出される。そして、このような第二の電気化学的ポンプセルによるポンプ作動において、電流計32にて検出されるポンプ電流は、かかる第二の内部空所8内の雰囲気中のH<sub>2</sub>O濃度に比例することになる。被測定ガス中の酸素が第一の内部空所6において、10-1atm(0.0001ppm)にまで減じられているため、殆どがH<sub>2</sub>Oの分解に基づく値となるのである。図22には、第一の内部空所6及び第二の内部空所8を共に700℃に加熱した場合におけるH<sub>2</sub>O濃度とポンプ電流(I<sub>p</sub>)との関係が示されている。

【0099】なお、このようなH<sub>2</sub>Oの測定において、雰囲気中のH<sub>2</sub>Oを分解するには、第二の電気化学的ポンプセルのポンプ電圧を1V以上にすればよく、それよりも電圧が低くなると、H<sub>2</sub>Oを十分に分解し得ないのである。また、かかるポンプ電圧は3V以下にすることが望ましく、それよりも高い電圧で長時間ポンプ作動せしめた場合にあっては、固体電解質材料(例えばZrO<sub>2</sub>)が分解され、強度の低下等の問題を惹起する。このポンプ電圧としては、好ましくは、1.2V~2.5Vが採用されることとなる。

【0100】また、被測定ガス成分がCO<sub>2</sub>である場合にあっては、図1及び図2に示される如き構成のセンサ素子2を用いて、上記のH<sub>2</sub>Oの場合と同様に、その測定が可能である。即ち、CO<sub>2</sub>の測定に際しては、まず、第一の内部空所6内の雰囲気中の酸素分圧が10-10atmに制御されて、CO<sub>2</sub>が分解しない、出来るだけ低い酸素分圧値とされる。そして、このO<sub>2</sub>濃度が一定の低い値に制御された雰囲気は、第二の拡散律速通路14を通して第二の内部空所8内に導かれ、1.5Vに設定された定電圧電源30からの給電による第二の電気化学的ポンプセルのポンプ作動によって、内部ポンプ電極28から基準電極24に向かって酸素が汲み出され

る。このとき、第二の内部空所 8 内の  $\text{CO}_2$  は  $\text{CO}$  と  $\text{O}_2$  に分解され、この分解された  $\text{O}_2$  も同時に汲み出されるのであり、そしてこの時のポンプ電流が  $\text{CO}_2$  濃度に比例するのである。なお、被測定ガス中の酸素は、第一の内部空所 6 において  $10\text{--}10\text{ atm}$  ( $0.0001\text{ ppm}$ ) にまで減じられているために、第二の内部空所 8 から汲み出される酸素の殆どが  $\text{CO}_2$  の分解に基づく値となるのである。図 23 には、第一の内部空所 6 及び第二の内部空所 8 を共に  $700^\circ\text{C}$  に加熱した場合における  $\text{CO}_2$  濃度とポンプ電流 ( $I_p$ ) との関係が示されている。

【0101】そして、このような  $\text{CO}_2$  の測定の場合においても、雰囲気中の  $\text{CO}_2$  を分解するには、第二の電気化学的ポンプセルのポンプ電圧を  $1\text{ V}$  以上にすればよく、それよりも電圧が低くなると、 $\text{CO}_2$  を充分に分解し得なくなる。また、このポンプ電圧は  $3\text{ V}$  以下にすることが望ましく、それよりも高い電圧下で長時間ポンプ作動せしめると、固体電解質材料の分解等の問題を惹起する。このポンプ電圧の更に望ましい範囲としては、 $1.2\text{ V}\sim 2.5\text{ V}$  である。

【0102】このように、 $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  等の、結合酸素を有するガス成分にあっても、 $\text{NO}_x$  と同様に、それらを第二の内部空所 8 内において分解せしめ、それによって発生する  $\text{O}_2$  を外部に汲み出すときのポンプ電流値 ( $I_p$ ) を検出することによって、それらガス成分濃度を求めることが出来るのである。なお、それら  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  等の被測定ガス成分の分解を積極的に行なうべく、 $\text{NO}_x$  の場合と同様に、第二の内部空所 8 内に適当な分解触媒を配することも可能である。

【0103】また、本発明は、上記した  $\text{NO}_x$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  等の結合酸素を有するガス成分を被測定ガス成分とする場合において、特に有利に採用されるものではあるが、これのみに限定されるものではなく、被測定ガス中の酸素によって影響を受けるガス成分であれば、如何なるものにも、本発明の適用が可能である。例えば、 $\text{H}_2$  や  $\text{NH}_3$  は、その測定に際し、被測定ガス中の酸素によって燃焼し、その正確な測定が困難となる恐れがあるが、本発明に従って、被測定ガス中の酸素を第一の内部空所において除去すれば、第二の内部空所において、 $\text{H}_2$  や  $\text{NH}_3$  の濃度を正確に測定することが出来ることとなる。

【0104】なお、第二の内部空所内の雰囲気中に存在する  $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等の各種の被測定ガス成分の濃度測定には、公知の適当な検出手段が選択され、具体的には、 $\text{H}_2$  の測定には、酸素ポンプ手段と同様な構成のプロトンポンプが用いられることとなる。即ち、プロトンポンプは、プロトンイオン伝導性固体電解質層とそれに接して設けられた一対の電極にて構成され、それら一対の電極間への通電によって、第二の内部空所より外部へ  $\text{H}_2$  をポンピングせしめ、その際のポンプ電流を検出するこ

とにより、 $\text{H}_2$  濃度が求められるのである。また、 $\text{NH}_3$  の測定の場合においても、それが第二の内部空所にて分解して  $\text{H}_2$  と  $\text{N}_2$  を発生することにより、その発生した  $\text{H}_2$  を上記のプロトンポンプにて汲み出し、その際のポンプ電流を検出することによって、 $\text{NH}_3$  濃度を知ることが出来る。

【0105】このように、本発明が、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加えた態様において実施され得ることは、言うまでもないところであり、また、そのような実施態様が、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、何れも、本発明の範囲内に属するものであることが、理解されるべきである。

【0106】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明に従う被測定ガス中の所定ガス成分の測定方法及び測定装置によれば、被測定ガス中の酸素濃度或いはその変化に何等の影響をも受けることなく、目的とする被測定ガス成分の濃度を正確に測定することが出来ることとなったのであり、また、連続的に応答性が良く、且つ長時間正確に測定可能と為し得たのであり、更には、オイル燃焼物による影響もなく、空燃比が燃料過多領域から空気過剰の領域まで、広い範囲の燃焼ガスを被測定ガスとして、そこに含まれる  $\text{NO}_x$  量を簡単に且つ正確に測定することが出来ることとなったのであり、そこに、産業上における極めて大きな意義を見出すことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に従う測定装置に係る  $\text{NO}_x$  センサを構成するセンサ素子の一例を示す平面説明図である。

【図 2】図 1 に示されるセンサ素子の A-A 断面における要部拡大説明図である。

【図 3】各内部空所における電極加熱温度及び酸素分圧の制御方式の一具体例を示すグラフである。

【図 4】異なる排気ガス温度下におけるセンサ素子の加熱温度と素子先端からの距離との関係を示すグラフである。

【図 5】図 3 に示される制御の一例における  $\text{NO}$  濃度とポンプ電流 ( $I_p$ ) との関係を示すグラフである。

【図 6】各内部空所における電極加熱温度と酸素分圧の制御に係る第二の具体例を示すグラフである。

【図 7】図 6 に示される具体例における  $\text{NO}$  濃度とポンプ電流 ( $I_p$ ) との関係を示すグラフである。

【図 8】各内部空所における電極加熱温度と酸素分圧の制御に係る第三の具体例を示すグラフである。

【図 9】各内部空所における電極加熱温度と酸素分圧の制御に係る第四の具体例を示すグラフである。

【図 10】図 9 に示される具体例における  $\text{NO}$  濃度とポンプ電流 ( $I_p$ ) との関係を示すグラフである。

【図 11】 $\text{NO}_x$  還元触媒を内部ポンプ電極上に積層せしめた例を示す、図 2 に対応する部分図である。

【図 12】酸化触媒を第一の内部空所内に配設せしめ

た例を示す、図2に対応する部分図である。

【図13】酸化触媒体の他の配設例を示す、図2に対応する部分図である。

【図14】酸化触媒体の更に異なる他の配設例を示す、図2に対応する部分図である。

【図15】第二の内部空所及び第二の拡散律速手段の異なる構成の具体例を示す、図2に対応する部分図である。

【図16】図15に示される具体例におけるNO濃度とポンプ電流(I<sub>p</sub>)との関係を示すグラフである。

【図17】本発明に従う測定装置に係るNO<sub>x</sub>センサを構成するセンサ素子の異なる一例を示す図2に対応する断面説明図である。

【図18】図17に示されるセンサ素子の変形例を示す図17に対応する断面説明図である。

【図19】600℃における起電力と酸素分圧との関係を示すグラフである。

【図20】第一の内部空所と第二の内部空所の温度を600℃にして、第一の電気化学的ポンプセルと第二の電気化学的ポンプセルへの印加電圧を異ならしめた実施例におけるNO濃度とポンプ電流の関係を示すグラフである。

【図21】第二の内部空所及び第二の拡散律速手段について、図15に示されるものとは異なる構成の具体例を示す、図2に対応する部分図である。

【図22】第一の内部空所と第二の内部空所の温度を700℃にして、H<sub>2</sub>Oの測定を行なった実施例におけるH<sub>2</sub>O濃度とポンプ電流(I<sub>p</sub>)との関係を示すグラフである。

【図23】第一の内部空所と第二の内部空所の温度を7

00℃にして、CO<sub>2</sub>の測定を行なった実施例におけるCO<sub>2</sub>濃度とポンプ電流(I<sub>p</sub>)との関係を示すグラフである。

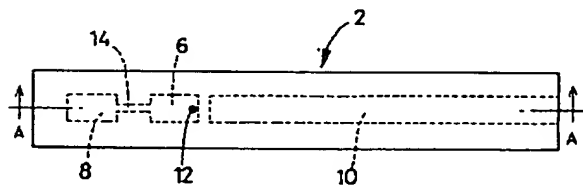
【図24】本発明の原理を説明するためのセンサ素子断面説明図である。

【図25】従来方法の原理を説明するためのセンサ素子断面説明図である。

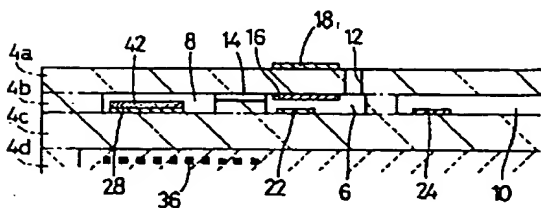
#### 【符号の説明】

2	センサ素子
4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f, 4g, 4h	固体電解質層
6	第一の内部空所
8	第二の内部空所
10	基準空気導入通路
12	第一の拡散律速通路
14	第二の拡散律速通路
16	内側電極
18	外側電極
20	可変電源
22	測定電極
24	基準電極
26	電位差計
28	内部ポンプ電極
30	定電圧電源
32	電流計
34	アルミナ絶縁層
36	ヒータ
38	酸化触媒体
40	ガス導入路
42	NO <sub>x</sub> 還元触媒
44, 52	多孔質体
50	平坦空間
56	第一の電気化学的ポンプセル
58	第二の電気化学的ポンプセル

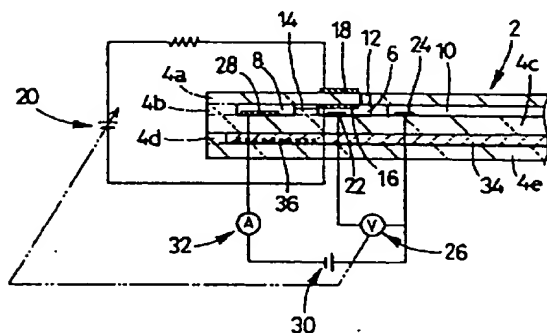
【図1】



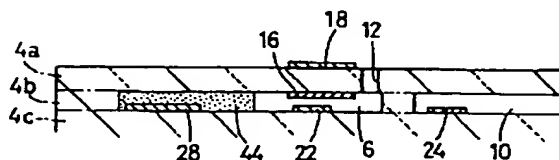
【図11】



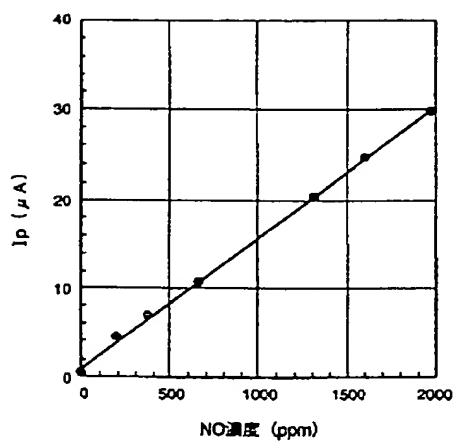
【図2】



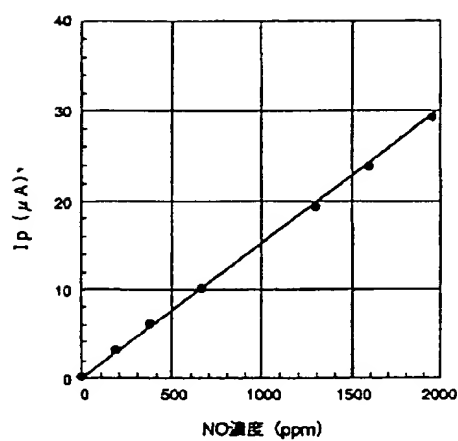
【図15】



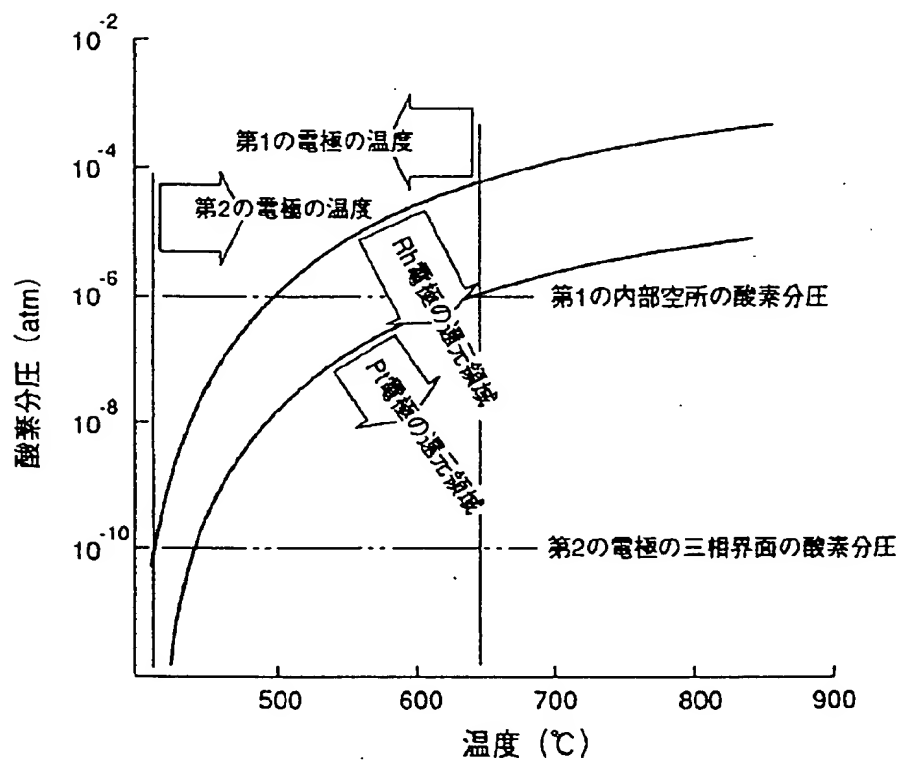
【図5】



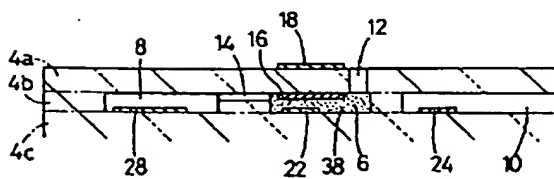
【図7】



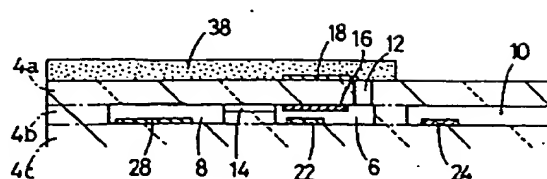
【図3】



【図12】

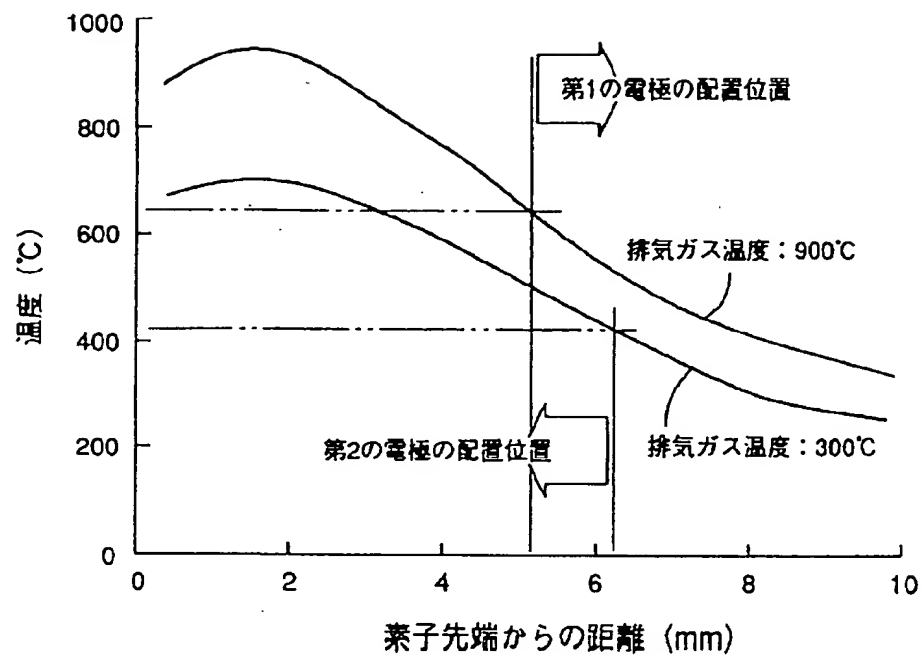


【図13】

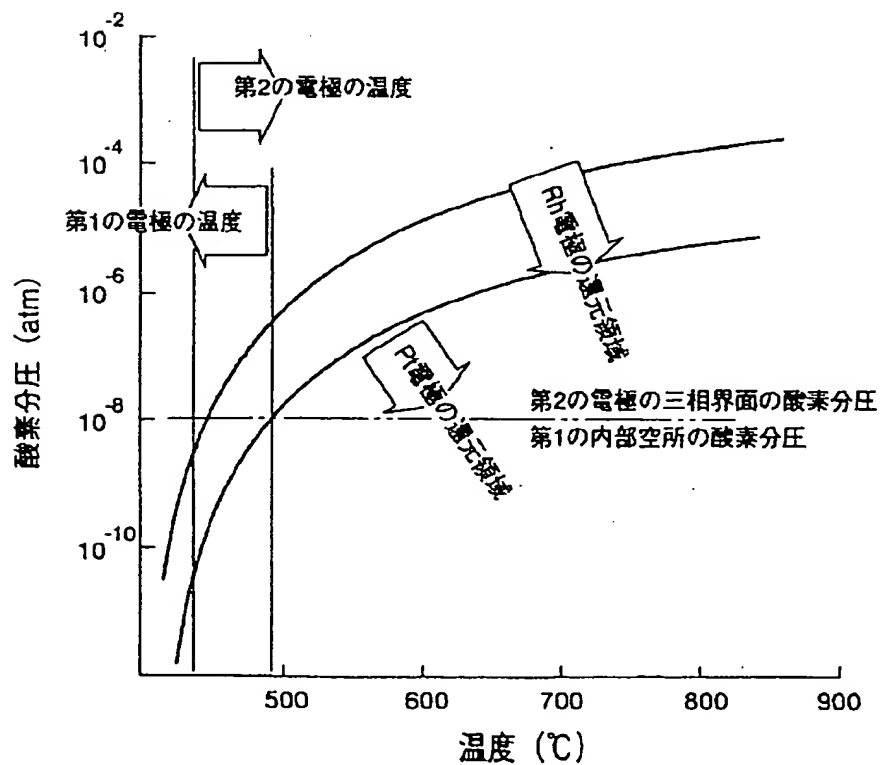




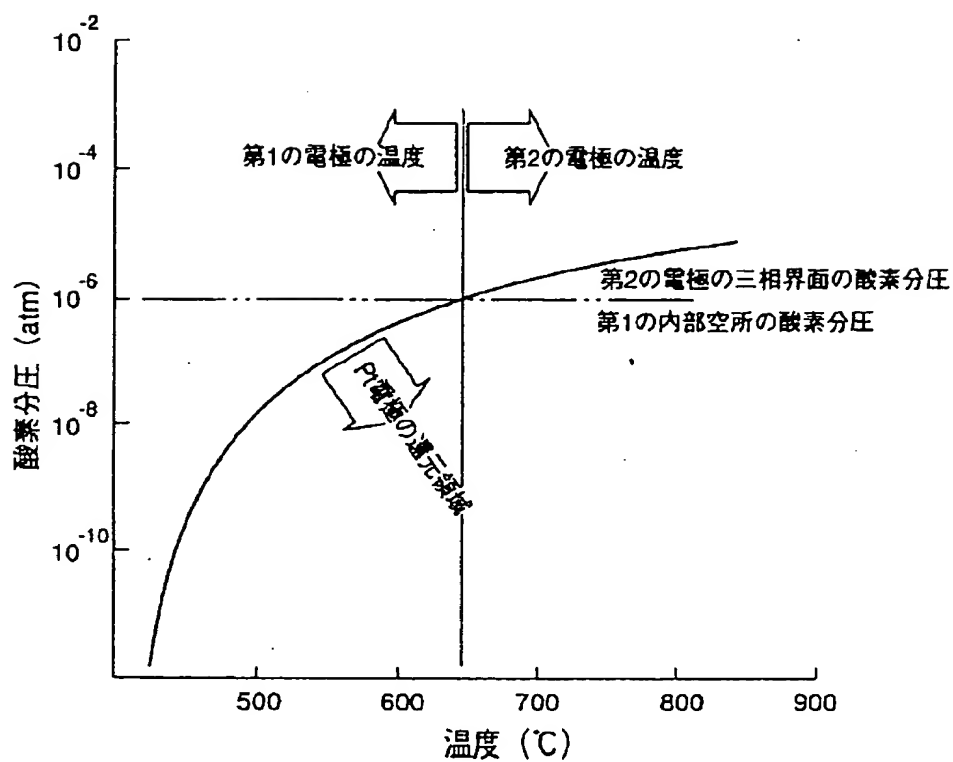
【図4】



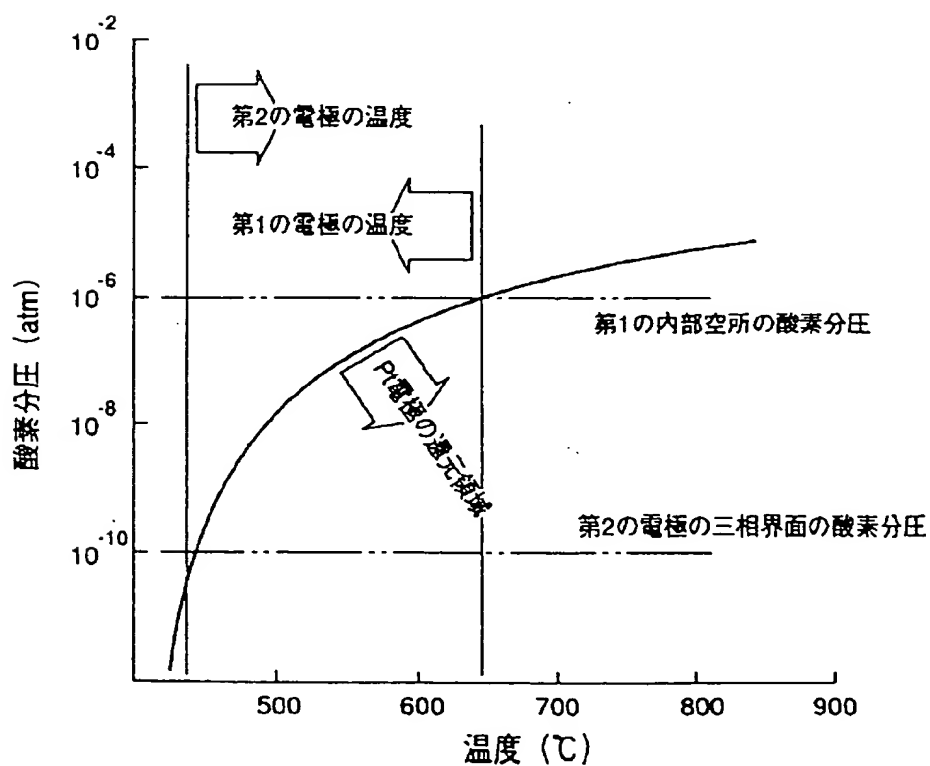
【図6】



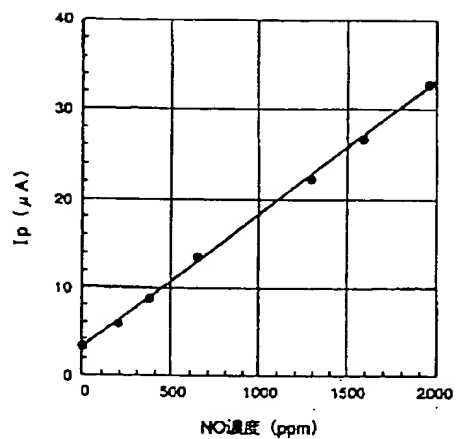
【図 8】



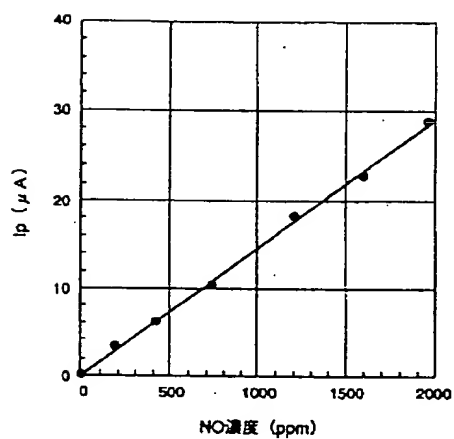
【図 9】



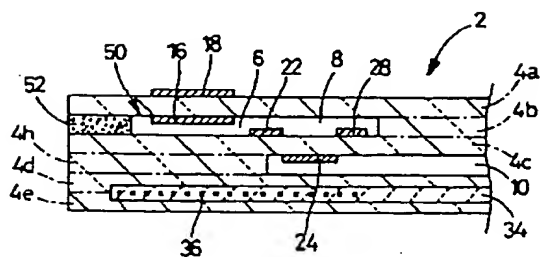
【図10】



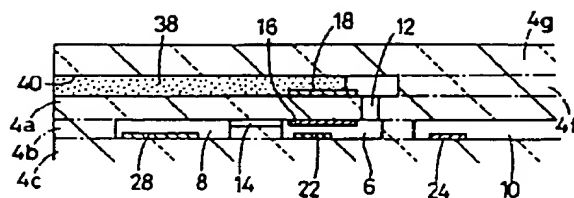
【図16】



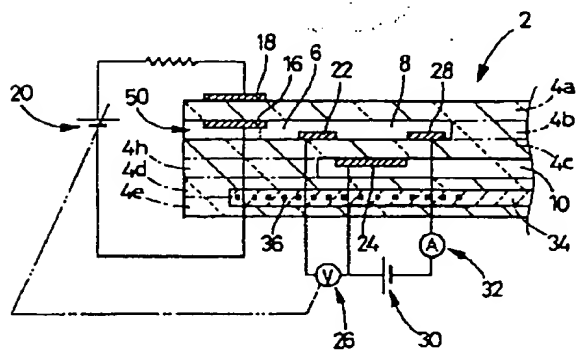
【図18】



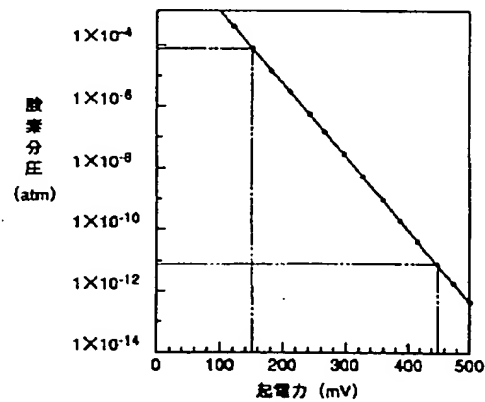
【図14】



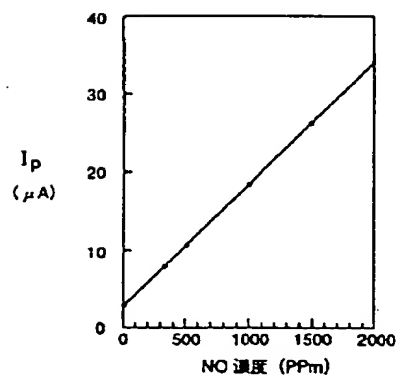
【図17】



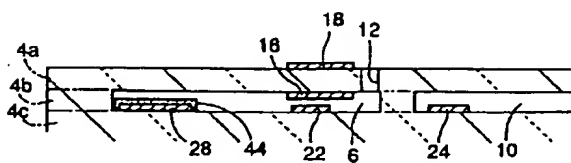
【図19】



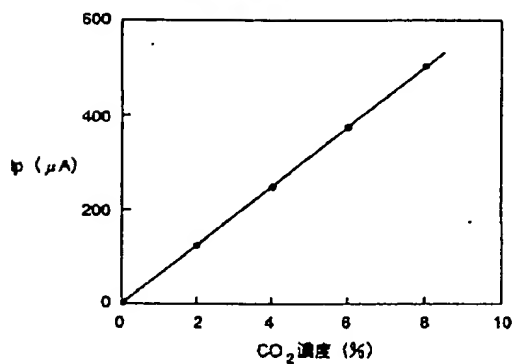
【図20】



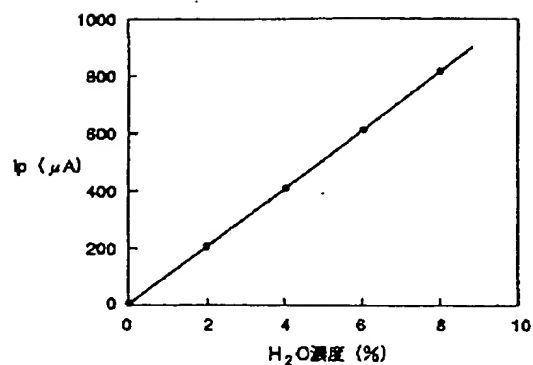
【図 2 1】



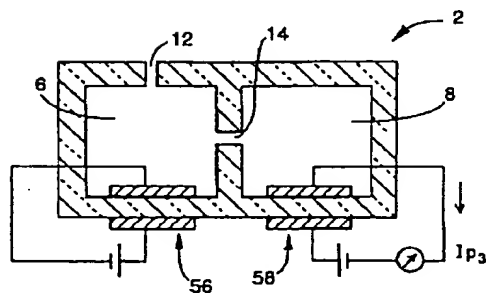
【図 2 3】



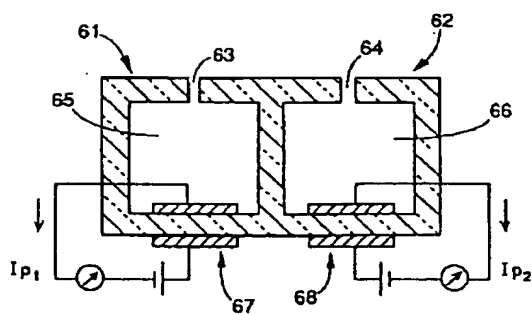
【図 2 2】



【図 2 4】



【図 2 5】



フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)

G01N 27/416

G01N 27/41

G01N 27/419